

Philipps–Universität Marburg

FACHBEREICH PHYSIK

# Herstellung von Nanostrukturen im 3D–Laser–Lithographieverfahren

Diplomarbeit

von

Dirk Ropers

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfram Heimbrod

Zweitgutachter: Dr. Peter Keim (Universität Konstanz)

Abgabetermin: 03. März 2014

# Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich meine Diplomarbeit mit dem Thema „Herstellung von Nanostrukturen im 3D-Laser-Lithographieverfahren“ selbständig verfasst sowie alle wesentlichen Quellen und Hilfsmittel angegeben habe.

Ropers, Dirk

Konstanz, 29. Januar 2014

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>6</b>
2.1	Photonische Kristalle . . . . .	6
2.1.1	Analogie zu elektronischen Halbleitern . . . . .	9
2.1.2	Vorangegangene Versuche zur Herstellung photonischer Kristalle . . . . .	13
2.1.3	Natürlich vorkommende photonische Kristalle . . . . .	14
2.2	Ungeordnete photonische Strukturen . . . . .	16
2.2.1	Amorpher photonischer Diamant . . . . .	17
2.2.2	„Hyperuniformity“ und Ordnungsparameter . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Herstellung photonischer Strukturen mittels 3D–Laser–Lithographie</b>	<b>26</b>
3.1	Charakterisierung des Punktmusters . . . . .	26
3.2	3D–Laser–Lithographiesystem <i>nanoscribe</i> . . . . .	32
3.3	Anpassung der Schreibdaten . . . . .	36
3.3.1	Erreichen einer regelmäßigen Linienbreite . . . . .	37
3.3.2	Schrumpfung des Photolacks . . . . .	41
3.3.3	Aspektverhältnis des Fokus . . . . .	45
3.3.4	Sortieralgorithmus für flüssigen Photolack . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Optische Charakterisierung der Proben</b>	<b>58</b>
4.1	Messaufbau FTIR . . . . .	59
4.2	Messaufbau Weißlichtlaser . . . . .	59
4.3	Messungen der Transmissionseigenschaften . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>67</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>70</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>76</b>

# 1 Einleitung

Seit der Entwicklung von Lichtwellenleitern und deren weitläufigen Nutzung zur Datenübertragung gibt es Bestrebungen, optische Signale direkt verarbeiten zu können. Zur Zeit wird ein optisches Signal gewöhnlicherweise erst in ein elektronisches umgewandelt. Erst dann erfolgt eine Bearbeitung mit logischen Gattern. Diese stellen in der Digitaltechnik die Basisoperationen zur Verfügung, die eine Arithmetik im Dualsystem ermöglichen. Ein Grund für die Verwendung elektronischer Bauteile liegt darin, dass eine Serienfertigung hohe Kosten in der Entwicklung wieder relativiert. Halbleiter machen es möglich, Informationen digital relativ günstig und schnell zu verarbeiten. Das bekannte „Moore’sche Gesetz“ geht davon aus, dass sich alle zwölf bis 24 Monate die Transistorendichte verdoppelt. Jedoch geht mit erhöhtem Datenfluss auch das Problem der höheren Integrationsdichte auf den Chips einher. Die Kosten für eine weitere Miniaturisierung steigen schneller als die Rechenleistung. Auch ist bisher unklar, wie das Problem des Tunnelstroms gelöst werden soll. Diese Verluste treten auf, wenn die Abmessungen des Transistors wenige Atomabstände erreicht haben. Des Weiteren besteht bei fortschreitender Verkleinerung die Gefahr, dass sich bewegte Ladungsträger durch Induktion gegenseitig stören.

Aus diesen Gründen werden vermehrt Anstrengungen unternommen, elektronische Halbleiter durch Strukturen zu ersetzen, die diese Herausforderungen umgehen könnten. Zu diesen Strukturen werden photonische Metamaterialien gezählt. Unter diesem Überbegriff versteht man Materialien, mit denen es möglich wird, die Ausbreitung elektromagnetischer (EM-) Wellen, also Licht, gezielt zu beeinflussen. Elektromagnetische Wellen zeigen einige wichtige Eigenschaften, die sie gegenüber elektrischen Strömen vorteilhaft erscheinen lassen. So gewährleistet das Superpositionsprinzip, dass sich mehrere EM-Wellen überlagern können, ohne sich gegenseitig zu stören. In Glasfasern wird der Effekt ausgenutzt, indem auf kleinstem Raum Wellen verschiedenster Frequenzen zusammengefasst werden und diese sich dennoch ungestört entlang der Faser ausbreiten können. Ein weiterer Vorteil wäre der nahtlose Umgang mit optischen Signalen, da keine Notwendigkeit mehr für optoelektronische Wandler bestünde.

Das herausstellende Merkmal elektronischer Halbleiter ist die Fähigkeit, je nach Fermi-Niveau den Transport von Elektronen zu erlauben oder zu verbieten. Diese Transporteigenschaft für Photonen nachzuahmen ist jedoch nicht trivial. Die bereits vorhandenen Lösungen sind wegen der fundamentalen Unterschiede in den elementaren Eigenschaften zwischen Photonen und Elektronen

nicht direkt übertragbar. Elektronen tragen sowohl Ladung als auch Masse, wechselwirken demnach mit elektrischen und magnetischen Feldern sowie Gravitationsfeldern. Zudem zählen sie zur Klasse der Fermionen, was zur Folge hat, dass sich zwei Elektronen im gleichen Quantenzustand abstoßen. Photonen dagegen besitzen weder Masse noch Ladung noch „spüren“ sie die Nähe anderer Photonen.

Das Elektron benötigt die genannten Eigenschaften, um mit den Feldern der Atomrümpfe in Wechselwirkung zu treten. Diese Wechselwirkung bewirkt, dass Elektronen in bestimmten Materialien, je nach Energie, entweder an die Atomrümpfe gebunden sind oder sich frei im Material bewegen können. Dem Photon hingegen fehlen jegliche Attribute, um in gleicher Weise wechselwirken zu können. Eine entscheidende Eigenschaft teilen jedoch Elektronen mit Photonen: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte lässt sich in beiden Fällen durch Wellen beschreiben. Tatsächlich reicht diese Ähnlichkeit aus, um gewisse vergleichbare Transporteigenschaften von Photonen und Elektronen zu erklären.

Materialien mit photonischer Bandlücke werden auch „photonic band gap (PBG) materials“ genannt. Wie im Fall der elektronischen Halbleiter wird die Ausbreitung von Wellen eines bestimmten Frequenzbereiches im Material unterdrückt. Im elektronischen Fall ist das Elektron bereits im Festkörper, ist aber an einen Atomrumpf gebunden. Im photonischen Fall wird das Eindringen eines von außen kommenden Lichtteilchens vom Material verhindert. Es wird ideal reflektiert, somit ist seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Material gleich Null. Bereits in den siebziger Jahren wurden zwei wegweisende Arbeiten veröffentlicht, die die Nützlichkeit der PBG-Materialien in Aussicht stellten und damit zu deren Entwicklung beitrugen. Die Autoren zeigen darin die Möglichkeit auf, einerseits spontane Emission zu verhindern, zum anderen um Anderson-Lokalisierung nachzuweisen [1, 2]. Hier gibt es noch immer viele offene Fragen, zu deren Beantwortung die Entwicklung von PBG-Materialien beitragen sollen.

Jedoch beschränken sich mögliche Verwendungen bei Weitem nicht nur auf diese beiden Fragestellungen. Materialien, denen es möglich ist die Ausbreitung von Licht gezielt zu steuern, würde sich ein breites Anwendungsfeld erschließen. Hieraus seien nur einige wenige erwähnt. Eine der simpelsten Einsatzmöglichkeiten wäre sicherlich die in funktioneller Bekleidung. Zum Beispiel wäre eine Schicht denkbar, die das Entweichen der vom Körper ausgesandten Wärmestrahlung verhindert und dabei feuchtigkeitsdurchlässig ist. Geht man im Frequenzspektrum weiter hinauf in den sichtbaren Bereich, gibt es bereits Vorschläge zu farbgebenden Strukturen in Bildschirmen. Auch im Bereich der Sensorik könnten diese Materialien Anwendung finden. Die Abstrahlcharakteristik von Antennen könnte verbessert, Leistungsverluste dadurch gemindert werden. Nicht zuletzt ist eine Verwendung in der Optoelektronik möglich. Strahlteiler wären ebenso denkbar wie optische Leitungen, die das Licht in beliebigen Winkeln bei minimalen Verlusten führen.

Einige der im folgenden Abschnitt vorgestellten Strukturen sind dabei kein Ergebnis menschlicher Erfindungskraft. Vielmehr hat man sich häufig durch die Natur inspirieren lassen. Der Farbenreich-

tum der Tier- und Pflanzenwelt ist das bekannteste Beispiel, denn viele Blau- und auch Grüntöne werden bei Vögeln nicht durch Pigmente erzeugt, sondern durch Interferenzeffekte an photonischen Strukturen. Man spricht dabei auch von strukturellen Farben. Experimentell sind sie leicht von Pigmenten zu unterscheiden. Die Interferenzeffekte beruhen auf dem Zusammenspiel von Bereichen, in denen sich das Licht unterschiedlich schnell ausbreitet. Von einer Pfütze mit Ölfilm reflektiertes Licht kann konstruktiv und destruktiv interferieren, es entstehen Farbringe. Wenn nun der Unterschied in den Brechzahlen verändert wird, ändert sich damit auch die Phasenbeziehung der interferierenden Strahlen. Andere Wellenlängen werden ausgelöscht, die reflektierte Farbe verschiebt sich im Spektrum. So ändert sich die dunkelblaue Farbe des Schmetterlings *Morpho didius* ins Grünliche, wenn seine Flügel mit Wasser getränkt werden. Die wassergetränkten Bereiche zwingen nun das Licht sich langsamer auszubreiten. Auch Pflanzen setzen photonische Strukturen ein, um ihre Leuchtkraft zu verbessern. Das Edelweiß beispielsweise nimmt photonische Strukturen zu Hilfe, um schädliche, ultraviolette Strahlung, der es in alpiner Umgebung verstärkt ausgesetzt ist, nicht eindringen zu lassen oder zumindest zu dämpfen.

Gerade im Hinblick auf das Design von photonischen Strukturen hat es sich als nützlich erwiesen, evolutionär entwickelte Strukturen nachzubilden. Zwar ist es relativ einfach möglich, Bandstrukturen kristalliner, photonischer Punktmuster zu berechnen. Wie aber die optimale Form des einzelnen Streuers aussieht, ist eine nichttriviale Frage. Naheliegend, und auch häufig im Tierreich zu finden, sind sphärische Streuer. Frühzeitig schon wurden photonische Strukturen aus kolloidalen Systemen getestet. Erst aufwändige Berechnungen konnten zeigen, dass zylindrische Streuer in der Lage sind, eine größere Bandlücke zu erzeugen. Tatsächlich konnte man Netzwerke aus zylindrischen Strukturen in Vogelfedern bereits finden.

Auch die Frage nach der Existenz amorpher Strukturen, die photonische Bandlücken besitzen, ist ebenfalls nicht einfach zu beantworten. Ungeordnete, photonische Strukturen besäßen, im Gegensatz zu photonischen Kristallen, zusätzlich das Attribut der Isotropie. Während die Farbe und damit die Bandlücke einer kristallinen, photonischen Struktur vom Einfallswinkel des auftreffenden Lichtes und vom Betrachtungswinkel abhängt, würde eine amorphe Struktur unter allen Betrachtungswinkeln die gleiche Farbe reflektieren.

Als optisches Bauteil verwendet, wäre eine solche Struktur mit isotroper Bandlücke insofern vorteilhaft, als dass sie beispielsweise unempfindlich in ihrer Ausrichtung zu einfallenden Strahlen wäre. Ein Hohlraum in einem Material mit isotroper Bandlücke könnte als Resonator oder Wellenleiter genutzt werden, weil eine Ausbreitung der Welle ins umgebende Material verhindert würde. Da sich die heutige Telekommunikation größtenteils im Wellenlängenbereich um  $\lambda = 1550$  nm abspielt und die typischen Längenskalen photonischer Strukturen bei einem Viertel der Wellenlänge liegen, bleibt die Herstellung einer dreidimensionalen photonischen Struktur auch mit technologisch hochentwickelten Hilfsmitteln, wie 3D-Lithographiesystemen, herausfordernd.

Im kommenden Kapitel sollen experimentelle und theoretische Fortschritte, die die Entstehung einer photonischen Bandlücke zu klären versuchen, grob beleuchtet werden. Dabei soll auch ein Rückblick auf die historische Entwicklung gegeben werden. Diese ist gekennzeichnet von vielen Versuchen und Rückschlägen, mangels einer Theorie, die Lösungen zu gewünschten Bandstrukturen bietet. Vielmehr ist die Entwicklung von photonischen Strukturen inspiriert von einfacheren, periodischen Modellsystemen und von natürlich vorkommenden Strukturen, welche im Verlauf näher betrachtet werden.

Im zweiten Teil wird die Herstellung einer amorphen, photonischen Struktur beschrieben, deren Bandlücke bei der erwähnten Telekommunikationswellenlänge von  $\lambda = 1550 \text{ nm}$  liegen soll. Daran anschließend wird ein Messaufbau zur Bestimmung der Transmissionseigenschaften der erstellten Strukturen skizziert und Messergebnisse diskutiert. Schließlich wird ein Ausblick in die mögliche Weiterentwicklung der Arbeit gegeben.

## 2 Grundlagen

Wie einleitend erwähnt, existieren zur Zeit keine Methoden, um maßgeschneiderte Strukturen zu gewünschten Bandstrukturen zu errechnen. Rigorose Methoden zur Lösung dieses inversen Optimierungsproblems erfordern viel Rechenzeit. Dagegen ist die Lösung des Problems in die andere Richtung, also die Berechnung der Bandstruktur einer gegebenen, periodischen Struktur mithilfe der „plane-wave-expansion“-Methode, schon länger beherrschbar. In diesem Fall wird die Translationsinvarianz zur Berechnung der Bandstruktur herangezogen. Im nächsten Teil sollen daher gewisse Ähnlichkeiten zwischen Materialien mit elektronischer und photonischer Bandlücke näher gebracht werden. Folgend wird auf die heuristische Entwicklung amorpher Strukturen eingegangen, die hauptsächlich aus „trial and error“-Verfahren und der Erforschung und Einbeziehung bekannter biologischer Strukturen besteht.

### 2.1 Photonische Kristalle

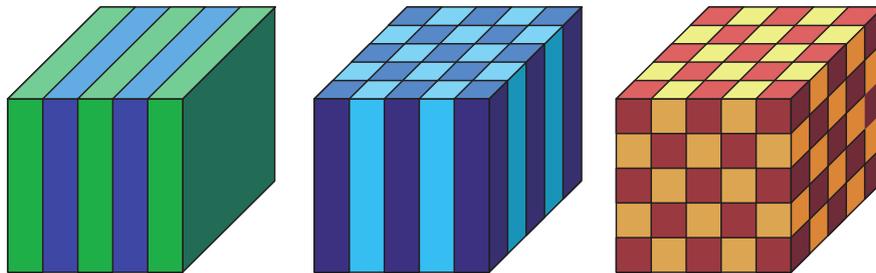
Das einfachste Beispiel eines photonischen Kristalls wurde schon 1887 von Lord Rayleigh demonstriert. Schichten von zwei Materialien unterschiedlicher Brechungsindices werden abwechselnd aufeinander aufgedampft. Die Schichtdicken sind abhängig von der zu reflektierenden Wellenlänge und werden zu  $d = \lambda/4$  gewählt, diktiert durch die Bragg-Bedingung:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \tag{2.1}$$

wobei  $d$  den Gitterabstand, also die Periodizitätslänge, meint und  $n$  die Beugungsordnung angibt. Ein senkrecht zur Oberfläche einfallender Strahl der Wellenlänge  $\lambda$  erfährt an jeder Grenzschicht Rückstreuung. Dadurch kommt es zu destruktiver Interferenz in den Schichten, also in der Ausbreitungsrichtung, zu konstruktiver Interferenz in Rückwärtsrichtung. Der Strahl wird im Inneren der Schichten ausgelöscht und an der Oberfläche verstärkt reflektiert. Man sagt, im Inneren des Spiegels entsteht eine Bandlücke oder ein „Stopband“ im Bereich der Wellenlänge  $\lambda$ .

Man spricht bei diesem Bragg-Spiegel auch von einem eindimensionalen photonischen Kristall, da sich die Periodizität nur in einer Raumrichtung fortsetzt (siehe Abbildung 2.1). Analog setzen sich zweidimensionale Kristalle in zwei Raumrichtungen periodisch fort. Während beim Bragg-Spiegel Schichten zum Einsatz kommen, kann man sich die Schichten eines zweidimensionalen Kristalls als

Stäbe quadratischen Querschnitts vorstellen. Die Bragg-Bedingung wird dann für beide Richtungen erfüllt, in die sich die Periodizität fortsetzt. Analoges folgt für dreidimensionale periodische Strukturen. Allen drei Fällen ist gemein, dass sich destruktive Interferenz im Inneren der Struk-

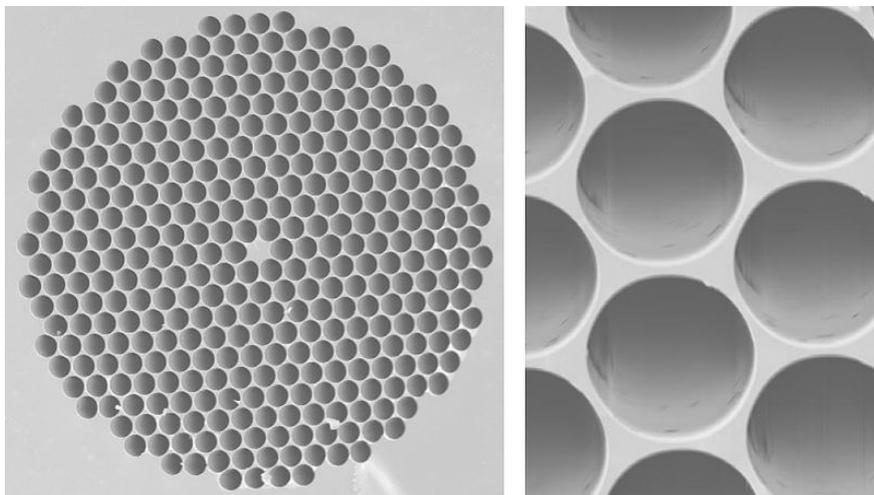


**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung von photonischen Kristallen unterschiedlicher Dimensionalität. Die unterschiedlichen Farben stellen jeweils Materialien mit unterschiedlichem Brechungsindex dar. Im eindimensionalen Fall (links) bestehen die Bereiche unterschiedlichen Brechungsindex aus Schichten, die Periodizität setzt sich nur in eine Raumrichtung fort. Zwei- (mittig) und dreidimensionale (rechts) Strukturen setzen sich dementsprechend in zwei, beziehungsweise drei Raumrichtungen periodisch fort. Nach [3].

tur nur dann für die gewünschte Wellenlänge einstellt, wenn sich der Strahl parallel zu einer der Kristallachsen ausbreitet. Ändert sich der Einfallswinkel  $\theta$ , so ändert sich auch die Wellenlänge des reflektierten Lichtes gemäß der Bragg-Bedingung (Gleichung 2.1). Das hat zur Folge, dass Licht einer bestimmten Wellenlänge im Inneren der Struktur nur ausgelöscht wird, wenn es unter einem bestimmten Winkel auftritt. Unter anderen Einfallswinkeln ist die Bedingung nicht mehr erfüllt und die Welle kann leichter in die Struktur eindringen, das Stopband verschwindet. Man spricht hier von einer nichtisotropen Bandlücke. Für viele Anwendungen ist dieses Verhalten unerwünscht. Beispielsweise wenn eine Mode unabhängig von ihrer Ausbreitungsrichtung daran gehindert werden soll, aus einem gewissen Volumen auszutreten.

Zahlreiche Anwendungen verlangen aber gerade nach dieser Eigenschaft. So wären zum Beispiel mithilfe von Nanokavitäten in isotropem PBG-Material hochqualitative Resonatoren für Laser möglich [4]. Auch wurden Vorschläge zur Konstruktion von Sensoren und optischen Schaltkreisen gemacht [5, 6, 7]. Nicht zuletzt böte es die Möglichkeit, Licht verlustfrei in beliebigen Winkeln zu führen [8]. Experimentell konnte dies im Falle zweidimensionaler Strukturen auch schon gezeigt werden [9]. Der große Unterschied zwischen Elektronen im Festkörper und Photonen im Dielektrikum ist der, dass das Elektron durch ein negatives Potential einen gebundenen Zustand einnehmen kann. Die Permittivität eines Materials ist jedoch immer positiv. Um die Beweglichkeit der Photonen einschränken zu können, werden spezielle Strukturen nötig [10]. Von einem „optischer Halbleiter“ kann also dann geredet werden, wenn es möglich wird, anstelle der Energie der Wellen wie in elektronischen Halbleitern, die Größe oder Position der Bandlücke zu verändern. Hierzu wurden bereits Vorschläge veröffentlicht [11]. Auch wurden bereits Vorschläge zum Design optischer logischer Gatter gemacht

[7, 12]. Dabei sollen photonische Kristalle und Materialien mit hohen optischen Nichtlinearitäten in dritter Ordnung Verwendung finden. Die Nichtlinearitäten werden ausgenutzt, um die Eigenschaften von Defektmoden im Inneren des Kristalls gezielt steuern zu können. Die Funktionsweise soll hier kurz an einem AND-Gatter erläutert werden das in [12] beschrieben wird. Zwei Signalstrahle sind auf jeweils eine Defektkavität im photonischen Kristall gerichtet, der aus einem Silber-Polymer-Gemisch besteht. Die Pumpleistung der beiden Strahle eine Änderung des Brechungsindex dieses Materials, womit sich die Resonanzwellenlänge der Defektmode ebenfalls ändert. Die Wellenlänge der beiden Strahle ist so abgestimmt, dass die Kavitäten eine Transmission zulassen. Wird einer der beiden Signalstrahle abgeschaltet, reicht die Pumpleistung nicht mehr aus und der Kristall lässt nurmehr 10% der Leistung transmittieren. Die Autoren beschreiben auch das Design von NAND, OR und NOR Gattern.

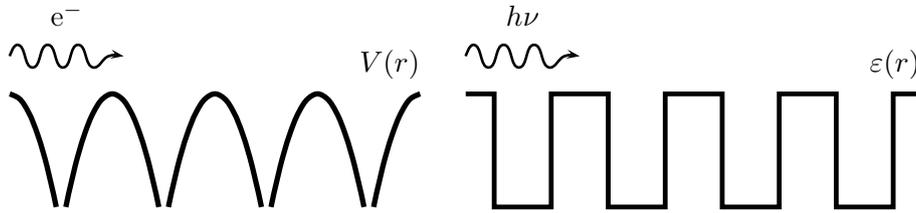


**Abbildung 2.2:** „Photonic-crystal-fiber“ mit zweidimensionalem trivalenten photonischen Kristall aus runden Luftlöchern. Der Kristall enthält einen Defekt in seinem Zentrum, in dem ausgewählte Moden propagieren können. Er soll ein Austreten der Mode aus dem Kern verhindern. Der Durchmesser des Kerns beträgt  $5\ \mu\text{m}$ , der der Löcher  $4\ \mu\text{m}$ . Nach [13].

Trotz aller Fortschritte ist bis heute die „photonic-crystal-fiber“ das einzige kommerzielle Massenprodukt, das die Eigenschaften eines höherdimensionalen photonischen Kristalls nutzt. Sie besteht wie gewöhnliche Glasfasern zum Großteil aus Siliziumdioxid. Während normale „step-index“-Fasern einen scharfen Sprung im Brechungsindex von Kern zum Mantel nutzen, um totale Reflektion zu nutzen, sind um den Kern der „photonic-crystal-fiber“ periodisch Luftlöcher angeordnet (Abbildung 2.2), welche einen zweidimensionalen photonischen Kristall bilden. Idealerweise sind die Dimensionen der Löcher auf die zu transmittierende Wellenlänge in der Faser abgestimmt. Umgibt der Kristall den Kern einer Glasfaser, verhindert er, dass die Welle in ihn eindringt. Dadurch kann sich die Welle nur im Kern der Faser ausbreiten, was für geringere Verluste senkrecht zur Faserrichtung sorgt [14].

### 2.1.1 Analogie zu elektronischen Halbleitern

Ein im Jahr 1929 veröffentlichter Artikel von Felix Bloch enthält einen Satz, der Auskunft darüber gibt, wie sich quantenmechanische Wellenfunktionen von Elektronen in einem kristallinen Festkörper verhalten [15]. Darin wird die Periodizität des Atompotentials ausgenutzt, indem die Translationsinvarianz auf die Wellenfunktionen übertragen wird, womit die Berechnung der elektronischen Bandstruktur des Festkörpers möglich wird. Blochs Theorie lässt sich auch auf elektromagnetische Wellen übertragen. Die Rolle des periodischen Potentials der Atomrümpfe  $V(\vec{r})$  übernimmt dabei der ebenfalls periodisch alternierende Brechungsindex  $n(\vec{r})$ , beziehungsweise die Permittivität  $\varepsilon(\vec{r})$  (Abbildung 2.3). Dadurch lassen sich die Bloch-Funktionen auch auf photonische Kristalle anwenden. Auch hier wird die Berechnung der Bandstruktur möglich. Wie im Falle des Festkörpers lassen sich für das Problem ein Hermitescher Operator und eine zugehörige Eigenwertgleichung bestimmen. In beiden Fällen löst eine Wellenfunktion, die der gleichen Periodizität unterliegt wie das Poten-



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der Analogie der Propagation eines Elektrons im periodischen Atompotential und der eines Photons im periodischen Dielektrikum.

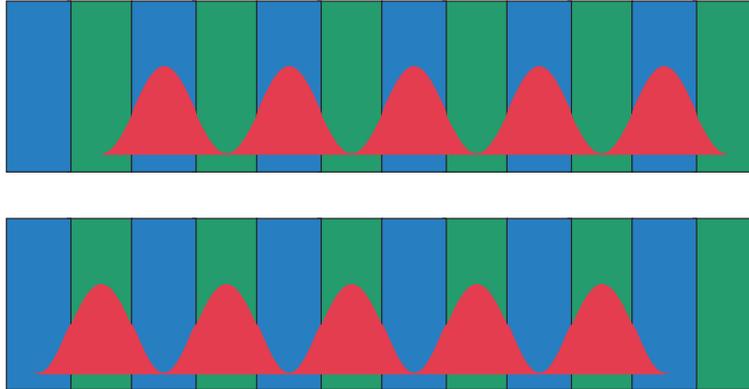
tial, respektive das Dielektrikum, die jeweilige Eigenwertgleichung. Trotz dieser Gemeinsamkeiten gibt es Unterschiede, die nicht vernachlässigt werden können. Während die Verteilungsfunktion der Wahrscheinlichkeitsdichte eines Elektrons mittels eines komplexen Skalarfelds beschrieben werden kann, enthält die elektromagnetische Welle immer vektorielle Größen. Ein Vergleich der Problemstellungen ist in Tabelle 2.1 dargestellt.<sup>1</sup> Ein weiterer Unterschied besteht in der Separierbarkeit des

	Quantenmechanik	Elektrodynamik
Eigenwertproblem	$\hat{H}\psi = E\psi$	$\hat{\Theta}\vec{H} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \vec{H}$
Wellenfunktion	$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar}$	$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r})e^{-i\omega t}$
Hermitescher Operator	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$	$\hat{\Theta} = \vec{\nabla} \times \frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \vec{\nabla} \times$
Translationssymmetrie	$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$	$\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{r} + \vec{R})$

**Tabelle 2.1:** Vergleich zwischen Quantenmechanik und Elektrodynamik [3].  $\vec{R}$  steht für den Gittervektor. Während im quantenmechanischen Fall eine skalarwertige Beschreibung der Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\psi^2|$  ausreicht, ist im EM-Fall die Wellenfunktion  $\vec{H}(\vec{r})$  vektorwertig.

<sup>1</sup>Für alle Betrachtungen wird für die magnetische Permeabilität  $\mu = 1$  angesetzt.

Hamilton-Operators  $\hat{H}$ , falls das Potential  $\vec{V}$  separierbar ist, wie beim Problem des Wasserstoffatoms, bei dem Radial- von Winkelanteil getrennt behandelt werden kann. Das kann das Problem wiederum deutlich vereinfachen und analytische Lösungen ermöglichen. Im elektromagnetischen Fall



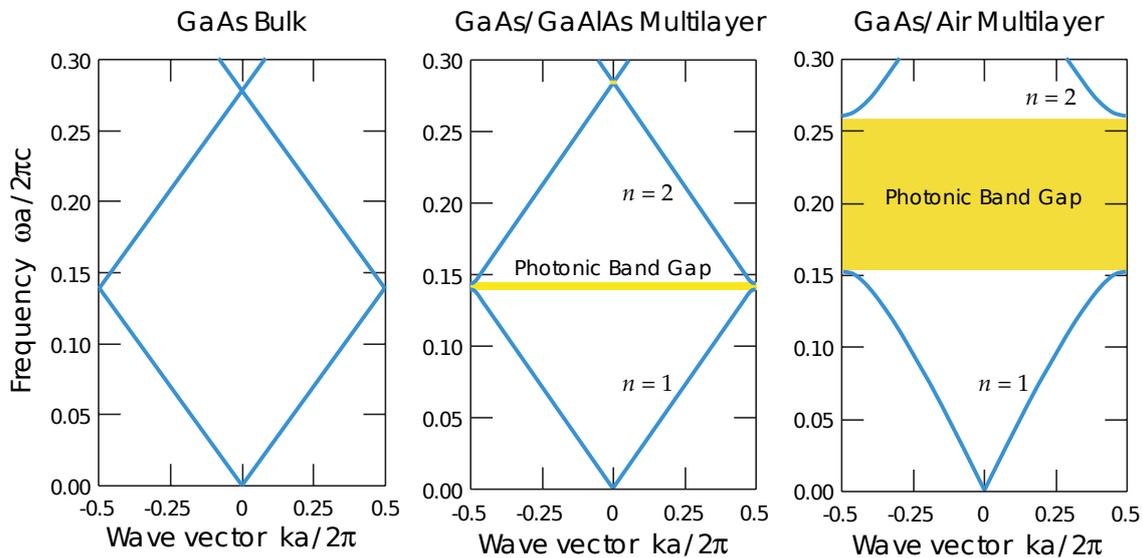
**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung der Konzentration der Energie des Luft- und des Dielektrikumsbandes. Die unterschiedliche Konzentration ist die Ursache für die Aufspaltung der Energien benachbarter Frequenzen. Nach [3].

ist das meist nicht machbar, da hier der Hermitesche Operator  $\Theta$  durch die Kreuzprodukte die verschiedenen Dimensionen untereinander koppelt. Daher existieren in den meisten Fällen lediglich numerische Lösungen [3].

Im Falle des Festkörpers wird die Frage nach der Entstehung der (elektronischen) Bandlücke mit der Energieaufspaltung zweier Wellenfunktionen begründet, die die Periodizitätsbedingung erfüllen. Dabei unterscheiden sich die beiden Wellenfunktionen in der Konzentration ihrer Wahrscheinlichkeitsdichte. Die Energien der beiden stehenden Wellen ist direkt mit ihrer Lokalisierung verknüpft. Eine Lokalisierung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit am elektronegativen Atompotential hat eine niedrigere Energie als eine Lokalisierung genau zwischen den Atompotentialen. Mithilfe eines Variationsansatzes kann im Falle einer elektromagnetischen Welle im periodisch modulierten Brechungsindex gezeigt werden, dass auch hier die lokale Konzentration zweier unterschiedlicher stehender Wellen eine Energiedifferenz zur Folge hat. So hält sich der Großteil einer Mode einer bestimmten niedrigen Frequenz im Material mit hohem Brechungsindex auf. Umgekehrt konzentriert sich die Amplitude einer Mode mit höherer Frequenz im niedrigbrechenden Anteil (Abbildung 2.4). Die Energien dazwischen können nicht durch Lösungen der Eigenwertgleichung besetzt werden und es entsteht eine Bandlücke. Liegt die Frequenz und damit die Energie über der Energie der Bandlücke, spricht man daher vom Luftband. Liegt sie darunter spricht man vom dielektrischen Band [3].

Ist erst einmal eine Lösung für eine gegebene photonische Struktur, das heißt ihre Bandstruktur, bestimmt, macht der Formalismus eine Skalierung der Lösung möglich. Aufgrund des Fehlens von Längenskalen in der Eigenwertgleichung der photonischen Kristalle lässt sich das Problem beliebig anpassen. Durch lineare Vergrößerung oder Verkleinerung der Struktur lässt sich so eine errechnete

Bandlücke frei im Spektrum verschieben [3]. Jedoch sind die Ähnlichkeiten zwischen den Problemstellungen groß genug, dass die Folgen für beide Arten von Wellen quasi die gleichen sind. Wie das periodische Potential führt ein periodisch alternierender Brechungsindex zu einer Krümmung der Dispersionsrelation am Rande der Brillouin-Zone, da die Lichtgeschwindigkeit im hochbrechenden Material reduziert ist. Im hochbrechenden Material ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes



**Abbildung 2.5:** Dispersionsrelation im Dielektrikum. Links: kontrastloses Material; mittig: alternierende Permittivität zwischen  $\varepsilon_1 = 12$  und  $\varepsilon_2 = 13$ ; rechts: vergrößerter Kontrast,  $\varepsilon_1 = 1$  und  $\varepsilon_2 = 13$ ;  $n$  bezeichnet hier die Bandnummer. [3].

reduziert, was zu einer Abflachung der Dispersionsrelation führt. Diese Abflachung verhindert, dass die Lichtlinien benachbarter Brillouin-Zonen ineinander übergehen. Die Entartung an den Zonenrändern geht verloren und eine Bandlücke entsteht. Die Dispersionsrelation im Dielektrikum ist dabei wie folgt gegeben:

$$\omega(k) = \frac{ck}{\sqrt{\varepsilon}} = \frac{ck}{n},$$

wobei,  $\omega$  die Kreisfrequenz,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $k = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda$  die Wellenzahl sind.

Abbildung 2.5 zeigt, wie am Schnittpunkt der unterschiedlichen Dielektrika die Dispersionsrelation verbogen wird und sich dadurch eine Bandlücke formt. Formal kann durch obengenannten Variationsansatz, der kleine Störungen der elektrischen Suszeptibilität einführt, gezeigt werden, dass die Bandlücke breiter wird, je größer der Kontrast zwischen den Suszeptibilitäten bzw. den Brechungsindices wird. In vielen Fällen ist der Kontrast vorgegeben. Dann kann die Bandlücke eventuell noch durch geometrische Veränderungen verbessert werden, sofern das Optimum noch

nicht erreicht ist. Im Falle des eindimensionalen Kristalls wird die Lücke durch die folgende, einfache Beziehung maximiert:

$$d_1 n_1 = d_2 n_2 \quad (2.2)$$

$$d_0 n_0 = d_0 = d_\varepsilon n_\varepsilon \quad (2.3)$$

wobei  $d$ , die Dicken und  $n$  die Brechungsindices der Schichten sind (respektive der Index 0 die Parameter im Vakuum, und der Index  $\varepsilon$  die im dielektrischen Material bezeichnet). Gleichung 2.3 kann damit wie folgt interpretiert werden: Je größer der Unterschied zwischen den beiden Brechungsindices ist, desto größer muss der Unterschied zwischen den Dicken der einzelnen Schichten gewählt werden. Dabei wird die Schicht aus hochbrechendem Material dünner, die aus niedrigbrechendem Material dicker. Bei zwei- oder dreidimensionalen Strukturen wird in der Regel eine Kombination aus Luft und höher brechendem Festkörper verwendet. Im eindimensionalen Fall wäre das ungünstig, da die Schichten aus Luft keine Stützfunktion übernehmen könnten. Daher redet man bei der Luft-Material-Kombination dabei vom Füllanteil oder Füllgrad („filling fraction“), also dem Anteil des mit hochbrechendem Material gefüllten Volumens  $ff = V_{\text{Mat.}}/V$ .

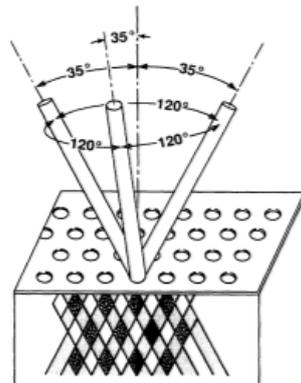
Dabei soll noch auf einen weiteren Zusammenhang hingewiesen werden. Da die Summe der Schichten der Periodizitätslänge  $a$  entspricht, muss eine Änderung der Brechungsindices immer mit einer Skalierung der Schichtdicken einhergehen. Im Folgenden seien die beiden verschiedenen Schichten aus Luft und einem höherbrechenden Material:

$$\begin{aligned} d_{\text{Luft}} + d_\varepsilon &= \lambda/2 \\ d_{\text{Luft}} n_{\text{Luft}} &= d_\varepsilon n_\varepsilon \\ \Rightarrow d_\varepsilon (n_\varepsilon + 1) &= \lambda/2. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Gleichung 2.4 zeigt, dass eine alleinige Variation der Brechkraft des hochbrechenden Materials  $n_\varepsilon$  Auswirkungen auf die Wellenlänge des reflektierten Lichts hat. Somit hat eine Erhöhung des Brechungsindex  $n_\varepsilon$  eine Verschiebung der Bandlücke zu größeren Wellenlängen zur Folge. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn eine Struktur, beispielsweise durch Doppelinversion, in ein höherbrechendes Material umgeformt werden soll, da das Material der Schablone keinen genügend großen Brechungsindex bietet, wie bei einer Umformung von Photolack ( $n_{\text{SU8}} \approx 1.57$ ) zu Silizium ( $n_{\text{Si}} \approx 3.4$ ) [16]. Daher muss bei Änderungen der Brechungsindices sowohl der Füllgrad als auch die Dimensionierung der Struktur angepasst werden, um Verschiebungen der Bandlücke auszugleichen.

## 2.1.2 Vorangegangene Versuche zur Herstellung photonischer Kristalle

Der erste erfolgreiche und veröffentlichte Versuch der Herstellung eines dreidimensionalen, photonischen Kristalls ist in einer Arbeit aus dem Jahr 1989 von E. Yablonovitch und T. J. Gmitter dokumentiert [17]. Geometrisch bestanden die „Atome“ aus Kugeln. Es wurden sowohl Kugeln aus hochbrechendem Material umgeben von Luft als auch die umgekehrte Konfiguration getestet. Für eine technisch noch akzeptable Realisierbarkeit wurde der Maßstab so gewählt, dass die Bandlücke im Mikrowellenbereich zu erwarten war. Nichtsdestotrotz verweist ihre Veröffentlichung auf die zeitaufwändige Arbeit ihres sogenannten „cut-and-try approach“. Darin berichten sie, wie dutzende kubisch flächenzentrierte (fcc) Strukturen sorgfältig aus verlustarmem Dielektrikum gefräst wurden.<sup>2</sup> Variiert wurden der Volumenanteil des Dielektrikums sowie dessen Brechungsindex. 1990 wurden einige Veröffentlichungen bekannt, die eine „plane-wave-expansion method“ in Kombination mit Bloch-Wellen anwandten, um die Bandstruktur des fcc-Gitters zu berechnen [18, 19, 20]. Alle drei konnten die Lücke nicht nachweisen, die Yablonovitch meinte gemessen zu haben. Vielmehr hatten sie einen „pseudo-gap“ errechnet, d.h. die Zustandsdichte, obschon verringert, sank nicht auf Null ab. Jedenfalls ging die Publikation von Chan und Soukoulis ein wenig weiter und schlug ein Diamantgitter mit zwei Atomen pro Einheitszelle vor. Von diesem Gitter erwartete man eine voll-



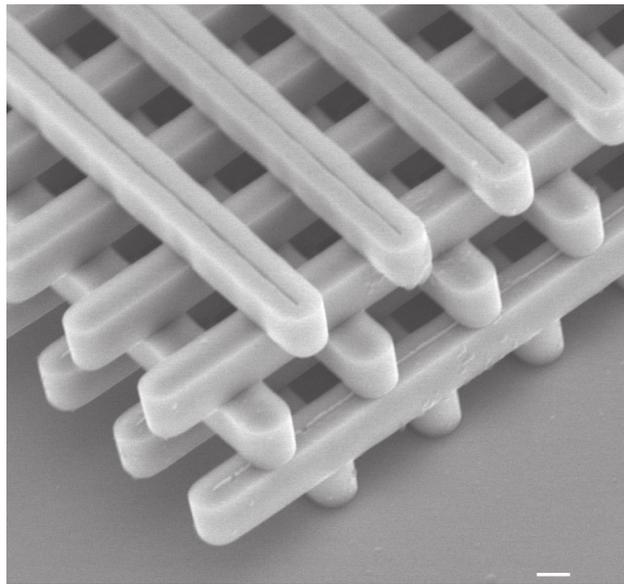
**Abbildung 2.6:** Photonisches fcc-Gitter, sogenanntes „Yablonite“. An je einem Punkt werden von oben drei Röhren in einen Würfel gebohrt. Diese sind um  $35.26^\circ$  von der Flächennormalen verkippt und azimuthal um jeweils  $120^\circ$  verdreht. Der optimale Füllgrad wurde bei 22% gefunden, was einem Verhältnis von Länge der Einheitszelle zu Röhrendurchmesser von  $a/d = 2.13$  entspricht. Nach [21].

ständige Bandlücke bei einem Kontrastverhältnis der Brechungsindices von  $2 : 1$ . Yablonovitch kam den Vorschlägen experimentell nach, indem er zylindrische Hohlräume in einen Quader (Brechungsindex  $n = 3.6$ ) bohrte (Abb. 2.6). Diese Struktur zeigte nun die berechnete Bandlücke mit einer Größe von  $\Delta\omega/\omega_C = 19\%$  (mit der Breite der Lücke  $\Delta\omega$  und der Frequenz des Zentrums der Lücke  $\omega_C$ , auch „gap to midgap ratio“ genannt). Der optimale Füllgrad wurde zu  $ff = V_{\text{Mat.}}/V = 22\%$

<sup>2</sup>„dozens of fcc structures were painstakingly machined out of low-loss dielectric materials“ [17].

bestimmt [21]. Weitere Arbeiten verdeutlichten die Abhängigkeit der Bandlückengröße vom Brechungsindex und der jeweiligen Volumenfüllung [22].

Somit war klar, dass die Methode der ebenen Wellen geeignet war, Bandstrukturen schneller und bequemer bestimmen zu können, als die zuvor verfolgte „cut and try“-Methode. Nachfolgend wurden weitere Vorschläge zu Geometrien gemacht, nicht zuletzt die sogenannte Holzstapel- oder „woodpile“-Struktur [23] (siehe Abb. 2.7). Die Bandlücke dieser Geometrie versprach noch größer zu sein bei gleichzeitiger Vereinfachung in der Herstellung. Diese Strukturen können relativ einfach durch „Übereinanderstapeln“, beziehungsweise Schichten hergestellt werden, was sie ideal für Lithographieverfahren macht [24]. Viele der vorgeschlagenen Gitterstrukturen wurden in Anlehnung



**Abbildung 2.7:** Holzstapel- oder „woodpile“-Struktur aus Silizium ( $n = 3.6$ ). Der Maßstabsbalken entspricht  $1\ \mu\text{m}$ . Die Stäbe liegen parallel im Abstand  $a$ . Die jeweils folgende Schicht ist um  $\vartheta = 90^\circ$  gedreht. Die jeweils übernächste Schicht ist zwar parallel ausgerichtet, die Stäbe aber um  $a/2$  verschoben. Nach vier Schichten wiederholt sich die Struktur mit der Periodenlänge  $c$ . Den Fall  $c/a = \sqrt{2}$  erhält man aus einer Einheitszelle eines kubisch flächenzentrierten Gitters. Das auftretende Stopband soll allerdings robust gegen eine Änderung des Winkels bis  $\vartheta = 60^\circ$  oder den speziellen Querschnitt der Stäbe (quadratisch, rund, elliptisch) sein [23]. Nach [3]. Herstellung und Charakterisierung der Struktur veröffentlicht in [25].

an Festkörper entwickelt. Ganz ähnliche geometrische Strukturen sind allerdings auch in natürlich vorkommenden photonischen Systemen zu finden. Durch sie erhält man weitere Hinweise darauf, wie eine photonische Bandlücke entstehen kann [26].

### 2.1.3 Natürlich vorkommende photonische Kristalle

Eine Struktur mit ausgebildeter photonischer Bandlücke sorgt dafür, dass sich in ihrem Inneren keine EM-Wellen entsprechender Wellenlänge ausbreiten können. Eingestrahktes Licht mit dieser

Frequenz wird ideal reflektiert. Je schmaler die Bandlücke ist, desto kleiner der Anteil im Spektrum, der zurückgeworfen wird. Befindet sich die Lücke im sichtbaren Spektrum des Lichtes, schimmert der Körper in besonders brillanten Farben. Ein weit bekanntes Beispiel dieser natürlich vorkommenden Strukturen ist der Opal. Er besteht aus einer Ansammlung von Kügelchen hydratisiertem Kiesegel, Siliziumdioxid in welches Wasser eingelagert ist. Der Brechungsindex schwankt je nach Wassergehalt, beträgt aber ungefähr  $n \approx 1.45$ . Der Durchmesser dieser Kügelchen kann zwischen 150 und 400 nm variieren. Manche Exemplare, Edelopale genannt, sind besonders farbintensiv, was sich darauf zurückführen lässt, dass die Kügelchen sehr einheitlich und regelmäßig geformt sind. In diesen Fällen können sich die Kugeln ebenfalls sehr regelmäßig in Gittern anordnen. Die an der Farbgebung beteiligten Gitterabstände sind allerdings sowohl vom Einstrahl- als auch vom Betrachtungswinkel abhängig. Dies äußert sich im kräftigen Schillern dieser Steine, d.h. je nach Betrachtungswinkel reflektiert der Stein eine andere Farbe. Während natürliche Opale bestenfalls ein „pseudo-gap“<sup>3</sup> ausbilden, konnte man die Geometrie schon erfolgreich in einen inversen Opal (Luftkugeln umgeben von höherbrechendem Material) umwandeln und so eine volle photonische Bandlücke erzeugen [27]. Die Selbstanordnung dieser Kügelchen geschieht dabei über große Zeiträu-

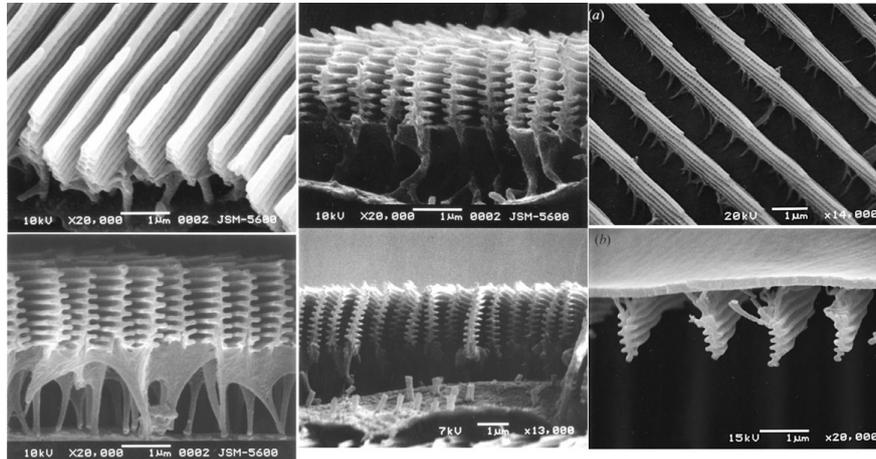


**Abbildung 2.8:** Photographie eines männlichen *Morpho didius*. Links dorsale (Oberseite sichtbar), rechts ventrale (Unterseite sichtbar) Ansicht. Der Maßstabsbalken entspricht einem Zentimeter. Nach [28].

me hinweg und erfordert spezielle Umgebungsbedingungen, erscheint somit eher als ein Produkt des Zufalls. Im Reich der Tiere und Pflanzen hingegen werden photonische Strukturen häufig gezielt herausgebildet. Beispielsweise gibt es Hinweise, dass das Edelweiß photonische Strukturen nutzt, um sich vor vermehrter UV-Strahlung in großer Höhe zu schützen [29]. Auch für den sichtbaren Spektralbereich sind photonische Strukturen bekannt. Die brillante Farbe der roten Rose kommt durch eine Kombination aus Pigmenten und Nanostrukturen zustande [30]. Weitaus besser unter-

<sup>3</sup>Mit „pseudo-gap“ wird oft eine nicht vollständig ausgebildete Bandlücke bezeichnet. Die Zustandsdichte im Volumen ist in der Lücke noch nicht vollständig unterdrückt, d.h. ungleich Null.

sucht ist allerdings die Farbgebung bei Tieren. Viele Arten benutzen die Farbgebung ihres Äußeren für die Kommunikation mit potentiellen Sexualpartnern oder Fressfeinden. Insektenfressende Vögel werden zum Beispiel durch den gelb-schwarz gestreiften Panzer der Wespen gewarnt. Im Rahmen der Mimikry machen Schwebefliegen sich das wiederum zunutze, indem sie die Färbung der Wespe imitieren und so Schutz vor ihren Fressfeinden erlangen. Ein bekanntes Beispiel für strukturelle Farben liefert der Schmetterling *Morpho didius* (Abbildungen 2.8, 2.9), in dessen Flügeln sich pe-



**Abbildung 2.9:** Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) von Schmetterlingsflügeln. Flügelunterseite von *Morpho didius* (oben links und oben mittig) und Oberseite (rechts oben und unten). Flügelunterseite von *M. sulkowskyii* (links unten) und von *M. rhetenor* (rechts unten). Alle Bilder außer das rechts oben zeigen einen Querschnitt der farbbegebenden Strukturen. Nach [31].

riodisch angeordnete Lamellen aus Keratin ( $n = 1.54$ ) finden. Diese Strukturen sind verantwortlich für die billante, dunkelblaue Färbung. Vermutlich wird eine Unvollkommenheit der Periodizität bewusst in Kauf genommen, um die Sichtbarkeit der Farben zu verbessern, da durch einen breiteren spektralen Anteil des zurückgeworfenen Lichts auch höhere Intensitäten erreicht werden [32]. Zudem legen die Aufnahmen vom Rasterelektronenmikroskop die Vermutung nahe, dass nur wenige Schichten eines photonischen Kristalls notwendig sind, um eine signifikante Änderung der reflektiven und transmittiven Eigenschaften und somit starke Farbeindrücke zu erreichen. Diese Beobachtung stellt natürlich die Bedingung des unendlich ausgedehnten Gitters, wie von der Festkörpertheorie gefordert, in Frage.

## 2.2 Ungeordnete photonische Strukturen

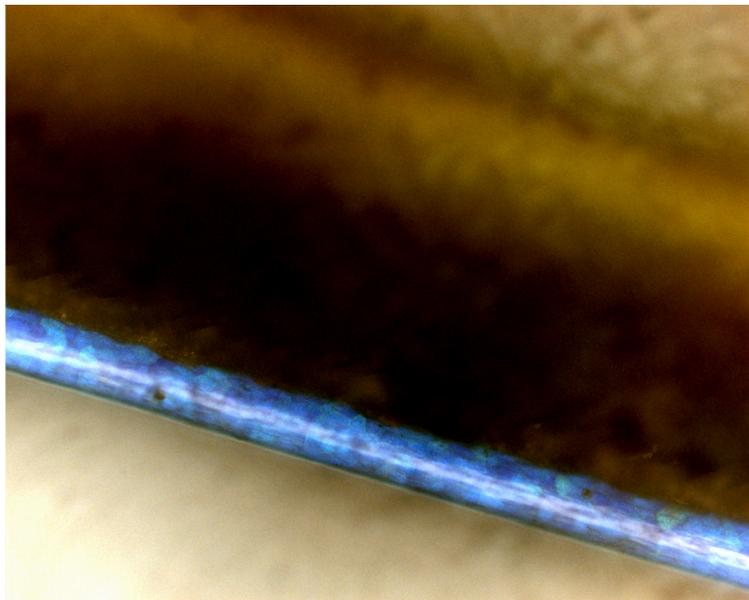
Obwohl die Bloch-Funktionen einen guten Zugang zu dem Verständnis liefern, warum in einer periodischen Struktur eine Bandlücke auftreten kann, hat es sich jedoch gezeigt, dass Periodizität keine notwendige Bedingung ist. Sowohl amorphes Silizium als auch amorphes Germanium sind halbleitend [33]. Im Jahr 1971 konnten Weaire und Thorpe unter Zuhilfenahme eines „tight-

binding“-Modells zeigen, dass in einem Festkörper mit tetraedrische angeordneten Bindungen eine elektronische Bandlücke existiert, unabhängig von seiner Struktur<sup>4</sup> [34, 35].

Die Struktur der amorphen Festkörper lässt sich, wie im Fall der Kristalle, gleichermaßen auf den photonischen Fall übertragen. Tatsächlich lassen sich im Tierreich wiederum Beispiele finden, die brillante Farben unabhängig vom Betrachtungswinkel zeigen und sehr ähnliche amorphe tetrahedrale Strukturen verwenden, worauf im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird.

### 2.2.1 Amorpher photonischer Diamant

Schon 1934 beschäftigte sich Chandrasekhara V. Raman mit strukturellen Farben in Federn der Hinduracke (*Coracias Indica*) [36]. Detailliert untersucht der Autor die Farben in Transmission und Reflektion und beobachtet Änderungen der Farben, wenn die Federn mit Flüssigkeiten getränkt werden. Weiter äußert er Zweifel an der These, die Farben seien durch den Tyndall-Effekt hervorgerufen und vermutet, die Farben seien Ausdruck von Interferenzeffekten. Erst vor Kurzem wurde

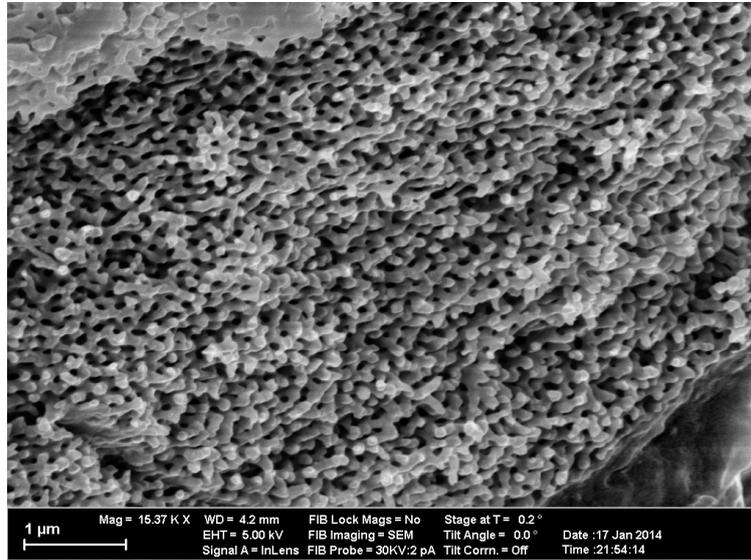


**Abbildung 2.10:** Photographische Aufnahme eines Federastes eines *Ara macao* unter dem Lichtmikroskop. Zu sehen ist eine zylindrische Struktur, die Licht in unterschiedlichen Blautönen reflektiert. Der Zylinder ist circa  $40\ \mu\text{m}$  stark. Die unscharfen Strukturen im Bild stammen vom Rest des Federastes und von davon abzweigenden Bogen- und Hakenstrahlen.

das blaue Gefieder an den Flügeln des hellroten Aras (*Ara macao*) näher untersucht [37]. Wie die roten und gelben Anteile im Gefieder zeigt auch die blaue Farbe keine Richtungsabhängigkeit vom einfallenden und reflektierten Licht. Der Ursprung der roten sowie der gelben Farben liegt dabei in Pigmenten, die Anteile des Lichts absorbieren. Im Gegensatz dazu konnte nachgewiesen werden, dass die Ursache der blauen Färbung in den schwammartigen Keratinstrukturen im Inneren der

<sup>4</sup>„that a band gap exists in a tetrahedrally bonded solid regardless of its structure“ [34, 35].

Federn liegt (Abbildung 2.11, 2.10). Hier findet man keine einzelnen Streuer, sondern ein durchgehendes Netzwerk aus Stäben in meist vierzähliger (tetraedrischer) Anordnung. Die Stäbe sind in Länge, Radius und Ausrichtung nicht einheitlich, das heißt sie sind nicht langreichweitig geordnet. Allerdings scheinen gewisse Stablängen favorisiert. Die Anordnung der gefundenen Keratinstäbe,



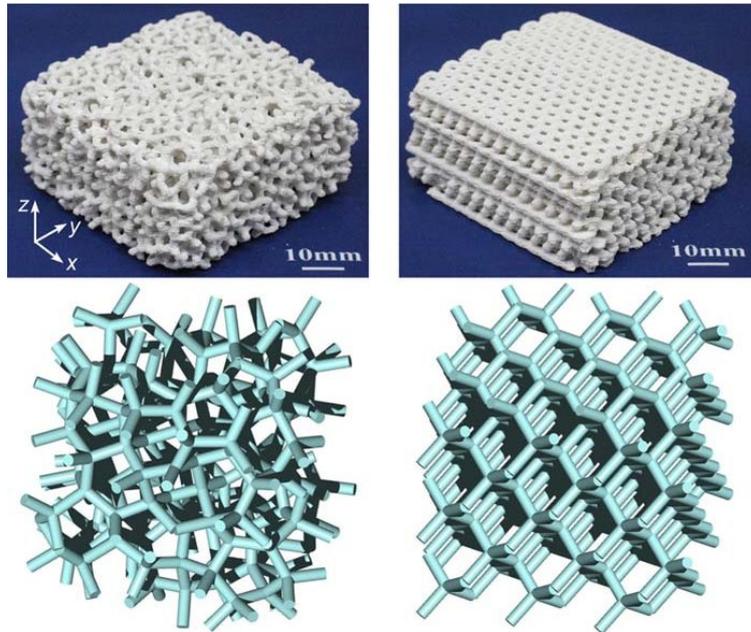
**Abbildung 2.11:** REM-Aufnahme der Keratinstruktur des gleichen Federastes wie in 2.10. Gut erkennbar ist der hohe Volumenfüllanteil. Notwendig wird dieser durch den relativ geringen Kontrast der Brechungsindices ( $n_{\text{Keratin}}/n_0 \approx 1.54$ ).

respektive der Knoten, unter denen die Stäbe verbunden sind, ist bestimmten Punktmustern, den sogenannten „continuous-random-networks“, sehr ähnlich. Diese Punktmuster finden Verwendung in der Simulation amorpher Halbleiter [38]. Auch hier kann ein direkter Vergleich zwischen der Anordnung und Topologie von Materialien mit elektronischer und photonischer Bandlücke gezogen werden.

Die initiale Methode zur Erstellung dieser Netzwerke, der sogenannte WWW-Algorithmus (Weaire, Wooten, Winer), stammt wiederum aus den Arbeiten, die sich mit der Simulation amorpher Siliziums und Germaniums beschäftigen [39]. Ausgehend von einem Diamantgitter tauscht der Algorithmus die Bindungspartner, um das Gitter danach anhand eines Potentials zu relaxieren. Der Prozess des Tauschens und Relaxierens folgt im Wechsel bis das Gitter keine langreichweitige Ordnung mehr aufweist. Darauf folgt ein Abkühlungsprozess, der hilft, die Energie der Deformationen zu reduzieren und das Netzwerk dichter zu packen. Verbindet man die einzelnen Raumpunkte mit ihren jeweils vier nächsten Nachbarn, entsteht eine Struktur, die der Schwammstruktur in den blauen Federn der Aras sehr ähnelt [37].

In der Tat wurde die Existenz einer photonischen Bandlücke in einem solchen dichtgepackten, amorphen Körper sowohl theoretisch, als auch experimentell bestätigt, sowohl in zwei [40] als auch

kürzlich in drei Dimensionen [41, 42]. Die Autoren von [41] setzten eine FDTD-Methode<sup>5</sup> ein, die eine isotrope, vollständige, photonische Bandlücke, unabhängig von der Polarisationsrichtung, zeigte. Experimentell konnte die Existenz der Bandlücke im Bereich der Mikrowellen gezeigt werden. Die Breite der Lücke wurde zu  $\Delta\omega/\omega_C = 18\%$  bestimmt. Im Spektrum liegt die Lücke normiert auf die durchschnittliche Stablänge bei  $\lambda_C \approx 3.6\bar{L}$ . Abbildung 2.12 zeigt die photonische Struktur, basierend auf der Simulation des amorphen Festkörpers und eine geordnete Diamantstruktur als Referenz. Der Anteil des mit Material gefüllten Volumens der amorphen photonischen Struk-



**Abbildung 2.12:** Photonische tetraedrische Strukturen mit Stopband im Mikrowellenbereich. Oben jeweils die Photographie der hergestellten Strukturen. Unten die idealisierte Darstellung als Computergraphik zur Verdeutlichung des Unterschieds in der Ordnung. Die linke Struktur ist abgeleitet aus „continuous-random-networks“ und besitzt nur Nahordnung. Die rechte stammt von einem geordneten Diamantgitter. Nach [42].

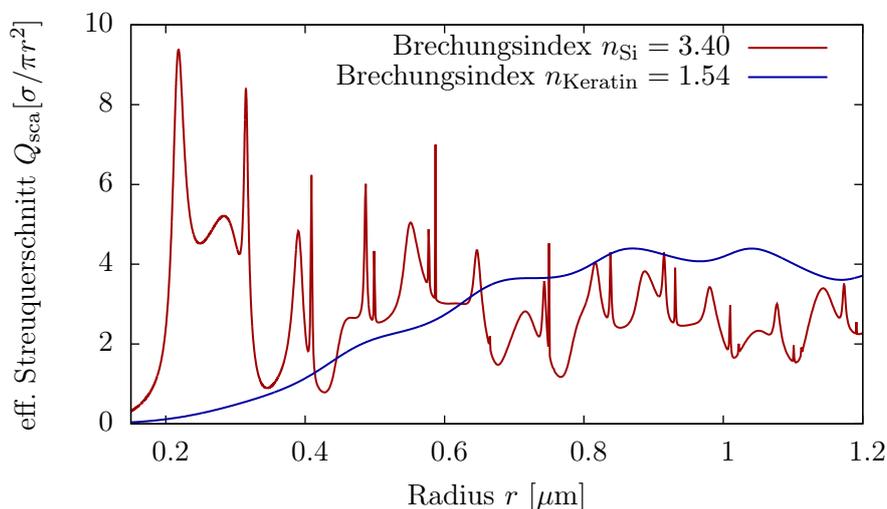
tur wird mit  $ff = V_{\text{Mat.}}/V = 22\%$  angegeben<sup>6</sup> [43]. Der Brechungsindex der Nylonstäbe wurde durch Zugabe von  $\text{TiO}_2$ -Pulver und Eis auf  $n \approx 3.0$  erhöht [42]. Damit ist der Brechungsindex gut doppelt so hoch wie der von Keratin. Das erlaubt einen vergleichsweise geringen Volumenfüllanteil. Das Verhältnis von Stabdurchmesser zu durchschnittlicher Stablänge wird von den Autoren mit  $R_{\text{Stab}}/\bar{L} = 1.92$  angegeben. Wird ein weniger stark brechendes Material verwendet, beispielsweise aus Gründen der vereinfachten Handhabung bei der Massenproduktion, muss der Anteil des gefüll-

<sup>5</sup>Finite-Differences-Time-Domain: Numerische Methode der Lösung der Maxwell-Gleichungen in diskretem Raum und diskreter Zeit. Dies macht sie im Vergleich zur „plane-wave-expansion“-Methode geeigneter für die Untersuchung nicht periodisch angeordneter Streuer.

<sup>6</sup>Halbwertsbreite der Verteilung der Bindungslängen in Einheiten der mittleren Länge:  $\text{FWHM} \approx 0.1\bar{L}$ . Halbwertsbreite der Verteilung der Bindungswinkel  $\text{FWHM} \approx 22^\circ$  [43]. Die Verteilungen der Bindungslängen und Winkel sind denen des in dieser Arbeit verwendeten Punktmusters sehr ähnlich (siehe Abschnitt 3.1).

ten Volumens erhöht werden. Dieser Erhöhung des Volumenanteils sind natürlich Grenzen gesetzt. Daher ist die Frage berechtigt, ob sich die gleiche Lücke durch eine Verbesserung des Designs mit weniger hochbrechendem Material erzielen lässt. Somit hätte man größere Freiheiten in Bezug auf die Materialwahl.

Die Frage nach der Ursache der Entstehung einer photonischen Bandlücke in ungeordneten Strukturen ist nach wie vor nicht vollständig geklärt. Da die Blochzustände aufgrund fehlender Periodizität als Erklärung ausscheiden, müssen andere Konzepte in Betracht gezogen werden. Ein weit verbreiteter Ansatz, der wiederum die Analogie zu elektronischen Halbleitern nutzt, geht dabei von zwei grundlegenden Mechanismen aus [44]. Im Falle periodischer Strukturen machen die Autoren makroskopische Bragg-artige Streuung in Verbindung mit Periodizität für das Entstehen einer Bandlücke verantwortlich. Hier reicht, wie im elektronischen Fall, ein kleines Maß an Unordnung, beispielsweise eingeführt durch Defekte, um die Bandstruktur zu stören und die Bandlücke zu verlieren.



**Abbildung 2.13:** Effektiver Streuquerschnitt  $Q_{\text{sca}}(r)$  in Abhängigkeit des Radius eines kugelförmigen Streuers mit Brechungsindex  $n$  für eine einfallende ebene Welle der Wellenlänge  $1.55 \mu\text{m}$ . Der Brechungsindex des umgebenden Mediums ist der des Vakuums  $n_0 = 1$ . Der Peak der ersten Mie-Resonanz liegt bei einem Kugelradius von  $217 \text{ nm}$  ( $\text{FWHM} \approx 15 \text{ nm}$ ). Dies entspricht einem Kugeldurchmesser von  $D = 0.28\lambda$ . Bei verringertem Indexkontrast ist eine deutliche Verschiebung und Verbreiterung der Resonanzen beobachtbar. Die Berechnung erfolgte via BHMIE-Algorithmus [45].

Weiterhin wird ein Vergleich zwischen amorphen elektronischen und photonischen Bandlückenmaterialien gezogen. Hier zeigen sich ungeordnete elektronische Halbleiter wie auch ihre photonische Pendanten vergleichsweise robust gegen die Einführung von Defektstellen. Theoretisch kann die Propagation des EM-Feldes auch durch das bereits erwähnte „tight-binding“-Modell gut beschrieben werden [46]. Dieses Modell geht von einer starken Bindung des Elektrons zu seinem Atomrumpf aus

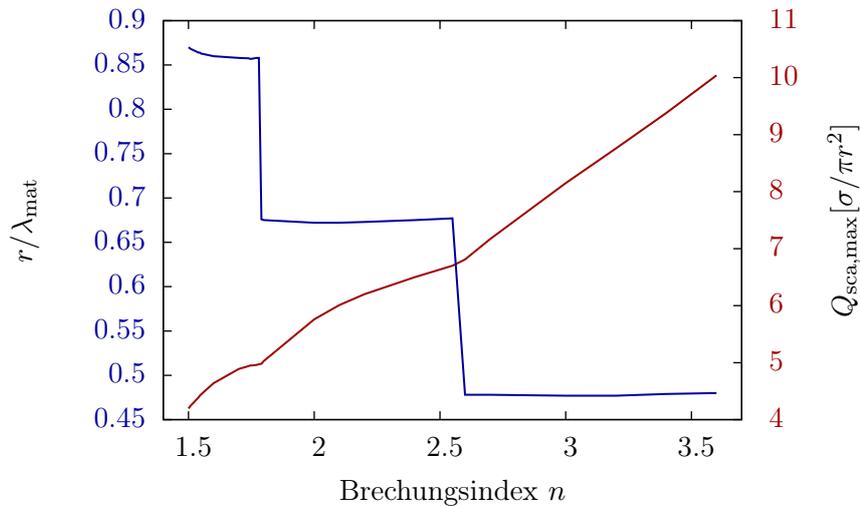
und vernachlässigt den Einfluss der weiteren Atome in der Nähe. Diese Beschreibung führt zu einer Lokalisierung des Elektrons an einem Atomrumpf. Im photonischen Fall ist dieses Bild mit der Anregung von Mie–Resonanzen vergleichbar. Diese treten zwischen den Domänen von Rayleigh– und geometrischer Streuung auf, wenn die typischen Längenskalen von Wellenlängen und Streuer in der gleichen Größenordnung liegen. Mie–Resonanzen werden, in Verbindung mit hohen Dielektrizitätskontrasten, sowohl mit der Bildung einer Bandlücke [47] als auch mit ungewöhnlichem Transportverhalten in Verbindung gebracht [48]. Die langreichweitige Anordnung des Potentials, respektive des dielektrischen Materials, spielt in beiden Fällen nur eine untergeordnete Rolle. Beide Beispiele zeigen, dass Lokalisierung und Transportverhalten einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung einer Bandlücke haben.

Abbildung 2.13 zeigt die Abhängigkeit des Streuquerschnitts vom Radius sphärischer Streuer. Der Streuquerschnitt berechnet sich dabei wie folgt:

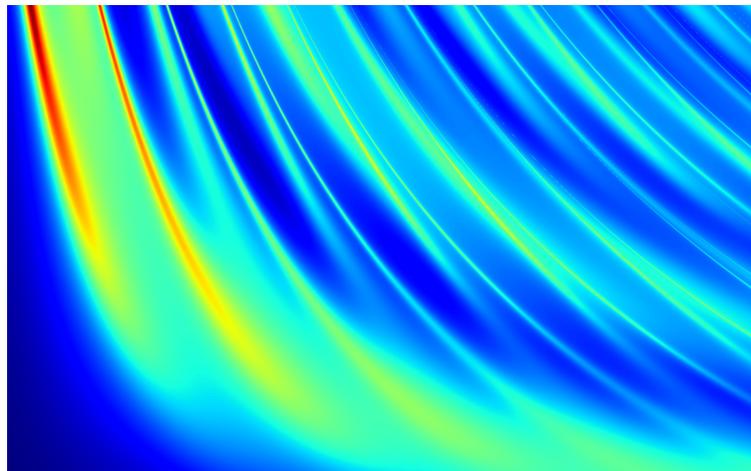
$$\sigma = \frac{2\pi}{k_\varepsilon^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2),$$

mit der Wellenzahl im Medium  $k_\varepsilon = 2\pi n_\varepsilon/\lambda_0$ . Die Koeffizienten  $a_n$  und  $b_n$  enthalten sphärische Bessel–Funktionen und Hankel–Funktionen und sind abhängig von der magnetischen Permeabilität  $\mu$  der Streuer und des umgebenden Mediums und der Brechungsindices [49]. Die Resonanzen im Fall des höheren Brechungsindex ( $n_{\text{Si}} = 3.4$ ) sind deutlich schmaler als die bei einem Brechungsindex von  $n_{\text{Keratin}} = 1.54$ . Das heißt die Resonanzen reagieren im Fall des hochbrechenden Materials deutlich sensibler auf eine Änderung der Streuergröße, während im Falle von Keratin eine ganze Bandbreite von Wellenlänge dazu in der Lage ist, Mie–Resonanzen anzuregen. Damit wäre auch eine verringerte Zustandsdichte bei Strukturen aus Materialien mit niedrigem Brechungsindex ( $1 > n > 2.3$ ) vergleichsweise robust gegen eine Variation der Größe der Streuer. Unter einem kritischen Radius von  $r_c \approx 385 \text{ nm}$  ( $D \approx \lambda/4$ ) sinkt im Falle der Keratinkugel der effektive Streuquerschnitt unter 1. Für Kugeln mit kleineren Radien sinkt der Streuquerschnitt unter den tatsächlichen. Liegt der Radius der Kugel allerdings grob zwischen  $0.8$  und  $1.1 \mu\text{m}$  ( $1.05\lambda > D > 1.42\lambda$ ), streut die Kugel mehr als viermal so stark wie ihr tatsächlicher geometrischer Querschnitt. Abbildung 2.14 zeigt den Wert des effektiven Streuquerschnitts der jeweils größten Mie–Resonanz und den Kugelradius, bei dem die Resonanz auftritt, in Abhängigkeit des Brechungsindex. Mit steigendem Kontrast der Brechungsindices nimmt auch der effektive Streuquerschnitt zu. Der Durchmesser der Kugel, in der eine Resonanz auftritt, nimmt für einen genügend großen Kontrast ( $n > 2.55$ ) in etwa die Größe der Wellenlänge an. Der Grund für die Sprünge liegt darin, dass verschiedene Maxima an verschiedenen Radien positioniert sind und abwechselnd die Rolle des globalen Maximums übernehmen. Erwähnenswert ist hier noch, dass sowohl das Auftauchen der Mie–Resonanzen wie auch die Interferenzbedingung der Bragg–Streuung ebenfalls skaleninvariant sind. Die Resonanzbedingung wird

nur durch das Größenverhältnis von Streuer zu Wellenlänge und den Kontrast des Brechungsindices bestimmt.



**Abbildung 2.14:** Maximaler Wert  $Q_{\text{sca,max}}$  (rot) und jeweiliger Kugelradius  $r$  (blau, normiert auf die Wellenlänge im Medium  $\lambda_\epsilon = \lambda_0/n$ ) der stärksten Mie-Resonanzen in Abhängigkeit des Brechungsindex  $n$ . Zwei Unstetigkeiten bei jeweils  $n \approx 1.78$  und  $n \approx 2.55$  zeigen jeweils einen Sprung zu einem neu gebildeten Maximum, welches mit steigendem Brechungsindex die Rolle des globalen Maximums übernimmt (siehe Abbildung 2.15).



**Abbildung 2.15:** Farbcodierter effektiver Streuquerschnitt  $Q_{\text{sca}}/\pi r^2$ . Blaue Färbung entspricht einem niedrigen Querschnitt, rote einem hohen. Von links nach rechts erhöht sich der Kugelradius ( $0.12/\lambda_0 \geq r \geq 0.8/\lambda_0$ ), von unten nach oben der Brechungsindex ( $1.5 \geq n \geq 3.4$ ). Der untere Bildrand entspricht somit dem blauen Plot in Abbildung 2.13, der obere Bildrand dem roten Plot. Deutlich erkennbar ist mit hohem Kontrast der Brechungsindices auch ein hoher Streuquerschnitt verbunden. Dabei verlaufen mehrere Maxima nebeneinander und wechseln sich in ihrer Rolle als globalem Maximum ab. Auch sind die Maxima zu großen Brechungsindices hin schärfer ausgebildet.

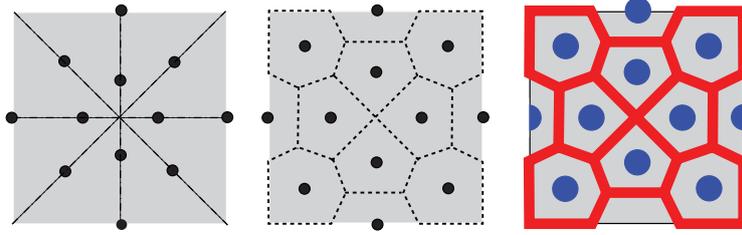
Wenn auch die Form der einzelnen Streuer für die hier vorgestellte Struktur nicht sphärisch, sondern aus untereinander verbundenen Zylindern aufgebaut ist, so können beim Design der Strukturen obengenannte Zusammenhänge von Relevanz sein. Der vergleichsweise niedrige Streuquerschnitt für Objekte mit geringem Brechungsindex lässt vermuten, dass die Form und Größe des Streuers nicht allein bestimmend für die Bildung einer Bandlücke sein kann. Vielmehr spielt hier kohärente Streuung, also Interferenz kohärenter Wellenzüge, eine größere Rolle. Zwar verbindet man kohärente Streuung intuitiv mit Bragg–Streuung und langreichweitiger Ordnung, jedoch gibt es Hinweise, dass auch im Tierreich ungeordnete Strukturen Verwendung finden, die für gewisse Wellenlängen kohärent streuen [50, 51]. Im folgenden Abschnitt wird daher auf Punktmuster eingegangen, die zwar ungeordnet sind, sich aber bestimmte Eigenschaften mit periodischen Mustern teilen, beziehungsweise nahe beieinander liegen.

### 2.2.2 „Hyperuniformity“ und Ordnungsparameter

Mit der Verbesserung der Punktmuster beschäftigt sich eine Veröffentlichung von Florescu, Torquato und Steinhardt aus dem Jahr 2009. Die Autoren beschreiben darin eine heuristische Methode, die die größte bekannte vollständige photonische Bandlücke für zweidimensionale periodische, quasiperiodische und ungeordnete Strukturen generiert<sup>7</sup> [52]. Vollständig meint hier die spektrale Überlappung der Bandlücken für transversalmagnetische (TM) und transversalelektrische (TE) Moden. TE bezeichnet eine elektromagnetische Welle, in deren Ausbreitungsrichtung kein elektrisches Feld vorhanden ist. Für TM existiert analog kein magnetisches Feld in Ausbreitungsrichtung. Der Grund warum in 2D–Strukturen TM– und TE–Moden untersucht werden, ist die Zerlegbarkeit eines einfallenden Strahls beliebiger Polarisation in diese beiden Komponenten. In drei Dimensionen ist für eine isotrop streuende Struktur diese Zerlegbarkeit nicht mehr möglich. Das Streuverhalten sollte sich für sämtliche Polarisationsrichtungen und Winkel der einfallenden Strahlung nicht ändern.

Um die Lücke zu optimieren, sollte das der Struktur zugrundeliegende Punktmuster drei Bedingungen erfüllen: „hyperuniformity, uniform local topology and short-range geometric order“. Erwähnenswert ist, dass zumindest die beiden letzten Bedingungen auch von den „continuous–random–networks“ erfüllt werden. Nachfolgend wird näher auf diese drei Bedingungen eingegangen. Was die Topologie angeht, konnte gezeigt werden, dass im zweidimensionalen Fall für TE–Moden ein trivalentes Netzwerk (Abbildung 2.16) aus Zylindern oder Wänden, wie in einer wabenartigen Struktur, vorteilhaft für die Bildung einer Bandlücke ist und automatisch vom sogenannten „Lloyd’s Algorithmus“ favorisiert wird [53]. Dieser zerlegt ein Punktmuster in Voronoi–Zellen und bestimmt von diesen wiederum den Schwerpunkt, die ihrerseits nun von Neuem in Voronoi–Zellen zerlegt werden. Dieser Algorithmus sorgt für eine gleichmäßigere Verteilung der Punkte und konvergiert außer-

<sup>7</sup>„Moreover, our method has already produced the largest known full photonic band gaps for 2D periodic, quasiperiodic, and disordered structures that are too complex for current rigorous methods to be applied.“ [52].



**Abbildung 2.16:** Schematische Veranschaulichung eines Optimierungsprozesses. Links ist ein initial gewähltes Punktmuster zu sehen, das iterativ in Voronoi-Zellen zerlegt wird (mittig), bis eine gleichmäßige Punktverteilung erreicht ist. Rechts zu sehen ist die Ausgestaltung der Zerlegung durch Waben (rot) und Zylinder (blau). Nach [53].

dem zu einer hexagonalen Einheitszelle um jeden Punkt (Gersho-Vermutung) [54]. Um die lokale Topologie des Netzwerks herzustellen, nutzt der in [52] vorgestellte Algorithmus eine Delaunay-Triangulation.<sup>8</sup> Im zweidimensionalen Fall wird hier noch auf die unterschiedliche Bandstruktur von transversalelektrischen (TE) und transversalmagnetischen (TM) Moden eingegangen. Entsprechend kann die Topologie der Struktur für jede der beiden Moden optimiert werden. In Abbildung 2.16 sind die jeweiligen Topologien dargestellt. Die roten Waben optimieren die Bandstruktur für die TE-Mode, die blauen Zylinder die für die TM-Mode.

Im dreidimensionalen Fall, womit sich diese Arbeit beschäftigt, konvergiert das gleiche Verfahren zu einem tetrahedralen Netzwerk [55]. Die Punkte ordnen sich an wie die Atome im Diamantgitter. Jeder der Punkte wird mit seinen vier nächsten Nachbarn durch Stäbe verbunden (Abb. 2.12). Die Bedingung der Nahordnung ist erfüllt, wenn die Varianz der Verbindungslängen und der Abstände zwischen den Verbindungen klein ist.<sup>9</sup> Diese Bedingung wird von einer monodispersen Packung aus harten Kugeln umso besser erfüllt, je weiter sich die Packung in Richtung Kristall verändert. Ein idealer Kristall erfüllt diese Bedingung perfekt, indem er keine Varianz zulässt.

Die letzte Bedingung, die die Autoren als „Hyperuniformity“ bezeichnen, bezieht sich auf die Dichte des Punktmusters. So nennen sie ein Punktmuster „hyperuniform“, wenn die Varianz der Punkte in einem kugelförmigen Ausschnitt mit der Oberfläche dieser Kugel skaliert:

$$\sigma^2(R) = \langle N(R)^2 \rangle - \langle N(R) \rangle^2 \sim R^{(d-1)}, \quad (2.5)$$

mit Kugelradius  $R$ ,  $N(R)$  der Anzahl der Punkte innerhalb des Kugelausschnitts und der Dimension  $d$  desselben. Für eine dreidimensionale Punktverteilung muss dann gelten:

$$\sigma^2(R) \sim R^2 \quad (2.6)$$

<sup>8</sup>Die Begriffe „Zerlegung in Voronoi-Zellen“ und „Delaunay-Triangulation“ sind äquivalent. In beiden Fällen wird ein Punktmuster in Areale untergliedert, die die Punkte umgeben. Die Delaunay-Triangulation liefert dabei die Mittelsenkrechten der Voronoi-Zellen.

<sup>9</sup>„variance in link lengths and interlink distances is small“ [52].

Zur Klasse der hyperuniformen Punktverteilungen gehören nach obiger Definition auch periodische sowie quasiperiodische Verteilungen. Der Grad an Hyperuniformität kann anhand eines Proportionalitätsfaktors  $A$  quantifiziert werden:

$$\sigma^2(R) = AR^2, \quad (2.7)$$

wobei der Grad an Hyperuniformität mit abnehmender Varianz der Punktverteilung wächst. Dabei besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Varianz  $\sigma^2(R)$  und der Größe der Bandlücke. Punktmuster mit kleinerem Faktor  $A$ , also einem höheren Grad an „hyperuniformity“, erzeugen größere Lücken [52]. Im Fourier-Raum schreibt sich Aussage 2.5 wie folgt:

$$\lim_{k \rightarrow 0} S(\vec{k}) = 0, \quad (2.8)$$

mit dem Strukturfaktor

$$S(\vec{k}) = \sum_{l,m=1}^n e^{-i\vec{k}\vec{r}_{lm}} \quad (2.9)$$

als summierte Streuintensität über alle  $n$  Streuzentren mit dem Abstand  $\vec{r}_{lm}$  zwischen Punkt  $l$  und  $m$ . Das heißt, mit dem Strukturfaktor  $S(k)$  im langwelligen Limes verschwinden langreichweitige Dichtefluktuationen [56]. Streuung soll in diesem Bereich also vollständig unterdrückt werden.

Eine spezielle Unterklasse hyperuniformer Punktmuster wird von den Autoren „stealthy“ genannt. Damit sind Netzwerke gemeint, die Streuung von einkommender niederfrequenter Strahlung bis zu einer Grenzwellenlänge vollkommen unterdrücken und daher transparent sein sollen [57]. Das Punktmuster, das in dieser Arbeit verwendet wurde, ist ein ebensolches „hyperuniform, stealthy point pattern“.

# 3 Herstellung photonischer Strukturen mittels 3D-Laser-Lithographie

Bei der Herstellung von photonischen Strukturen finden verschiedene „top-down“- und „bottom-up“-Technologien Verwendung. Als „bottom-up“-Verfahren werden zum Beispiel Selbstorganisationsprozesse bezeichnet, wie Sedimentationsverfahren von Kolloiden. Der einzelne Streuer ist in Form der kolloidalen Partikel bereits vorhanden und wird zu einem Ganzen, einer photonischen Struktur, zusammengesetzt. Zu den Verfahren der „top-down“-Kategorie werden u.a. Lithographieverfahren gezählt. Hier sind Geometrie und Topologie der gewünschten Struktur bereits im Vorfeld gegeben. Dem berechneten Modell möglichst nahe zu kommen, ist die eigentliche Herausforderung im Herstellungsprozess. Ein wesentlicher Schritt hin zur Kontrolle über die exakte Form von Nanostrukturen wurde mithilfe der 3D-Laser-Lithographie gemacht. Sie ermöglicht mittlerweile nahezu beliebige Formen im Raum und ist daher prädestiniert für „top-down“-Prozesse. Was dem Verfahren ebenfalls entgegenkommt, ist die Geometrie der Struktur. Sie basiert auf Stäben, die im dreidimensionalen Raum anhand des Punktmusters ausgerichtet werden. Die Stäbe können bequem mithilfe des Lithographiesystems geschrieben werden, was später eingehender diskutiert werden wird.

## 3.1 Charakterisierung des Punktmusters

Wie im vorigen Kapitel erwähnt findet in dieser Arbeit ein Punktmuster Verwendung, das als „hyperuniform“ bezeichnet wird [56]. Erstellt wurde es von Kollaborationspartnern<sup>1</sup> mithilfe eines „collective coordinate approach“ [58]. Es besteht aus 1000 Punkten, die gleichmäßig, ohne langreichweitige Ordnung in einem Würfel verteilt liegen. Die eigentliche photonische Struktur bilden Stäbe zwischen diesen Punkten. Jedem Punkt werden vier nächste Nachbarn zugewiesen, mit denen er durch je einen zylindrischen Stab verbunden ist. Wie im Fall der „continuous-random-networks“ entsteht so ein tetrahedrales Netzwerk aus Stäben, eine Art amorpher Diamantstruktur. Die Bindungslängen und -winkel sind hierbei jedoch nicht vollkommen einheitlich, sondern um die Werte des idealen Diamantgitters herum normalverteilt, wie in den Abbildungen 3.4 und 3.5 zu sehen.

---

<sup>1</sup>Marian Florescu, Paul Chaikin & Paul Steinhardt. Über das Punktmuster hinaus wurden Angaben zur Dimensionierung und der optimalen Volumenfraktion zur Verfügung gestellt.

Wie in Abschnitt 2.2.2 gezeigt, soll das „hyperuniforme“ Punktmuster bestimmten Ordnungsparemtern gehorchen. Die Skalierung der Punktvarianz wurde demnach auf eine quadratische Abhängigkeit eingeschränkt (Gleichung 2.7). Abbildung 3.1 zeigt die numerisch ermittelte Varianz der Anzahl der Punkte in einem kugelförmigen Volumen. Die Varianz wurde wie folgt berechnet:

$$\sigma^2(R) = \langle (N(R) - \langle N(R) \rangle)^2 \rangle \quad (3.1)$$

$$= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (N_i(R) - \langle N(R) \rangle)^2. \quad (3.2)$$

mit dem Mittelwert der Teilchenanzahl

$$\langle N(R) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n N(R).$$

Hierbei ist  $n$  die Anzahl der Kugeln, in denen die Punkte gesucht werden. Sie werden gleichmäßig über das Punktmuster verteilt. Für jede Kugel  $i$  wird die Zahl der enthaltenen Punkte  $N_i(R)$  gezählt. Da das Punktmuster hier auf eine Einheitsdichte  $\rho = \frac{N}{V} = 1$  skaliert ist, kann der Teilchenmittelwert mit dem Volumen gleichgesetzt werden

$$\langle N(R) \rangle = \rho V(R) = V(R) = \frac{4}{3} \pi R^3.$$

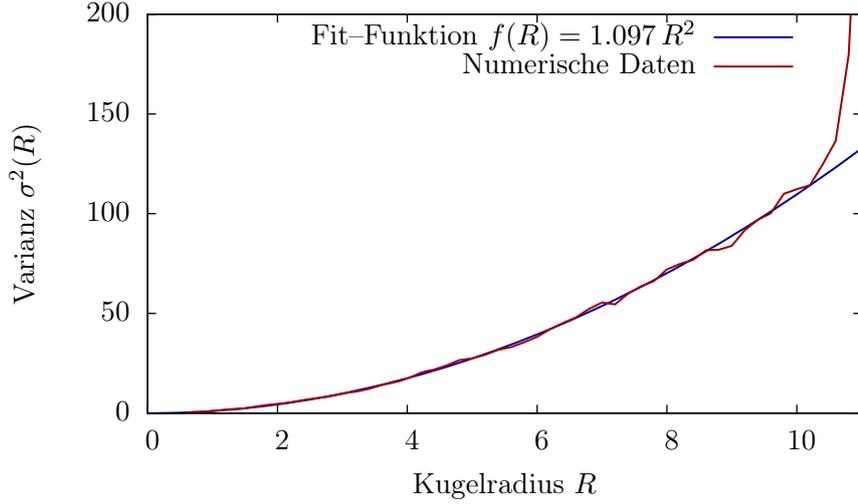
Sind größere Strukturen gewünscht, lässt sich der Würfel in allen drei Raumrichtungen periodisch fortsetzen. Um eine Bandlücke im Bereich der Wellenlänge  $\lambda = 1550$  nm zu öffnen, werden die Längenskalen so gewählt, dass die Kantenlänge des Würfels auf eine Länge von  $7.05 \mu\text{m}$  reskaliert wird.<sup>2</sup> Die Optimierung der Bandlücke erfolgt nun lediglich durch Variation des Stabradius, worüber der Füllanteil  $ff$  bestimmt wird. Je geringer der Kontrast der Brechungsindices  $\Delta = n_\epsilon/n_0$ , desto größer muss der Volumenanteil gewählt werden, wie in Gleichung 2.3 angedeutet. Wie die Schichtdicken im eindimensionalen Fall wird auch der Zylinderradius einheitlich gewählt. Eine Abschätzung über Gleichung 2.3 ergibt für einen Kontrast der Brechungsindices von  $n_1/n_2 = n_0/n_\epsilon = 1/1.52$  den folgenden Füllanteil:

$$ff = \frac{d_\epsilon}{d_0 + d_\epsilon} = \frac{1}{n_\epsilon + 1} \approx 0.396 = 39.6\%.$$

Die ebenfalls von den Kollaborationspartnern gelieferten Vorschläge zur Dimensionierung der Struktur zielen auf ein Verhältnis von Stabdurchmesser zu durchschnittlicher Stablänge von

---

<sup>2</sup>Die Annahme der Skalierbarkeit ungeordneter Strukturen folgt hier ebenfalls heuristischen Motiven, mathematisch begründet ist sie jedoch nur für periodische Strukturen.

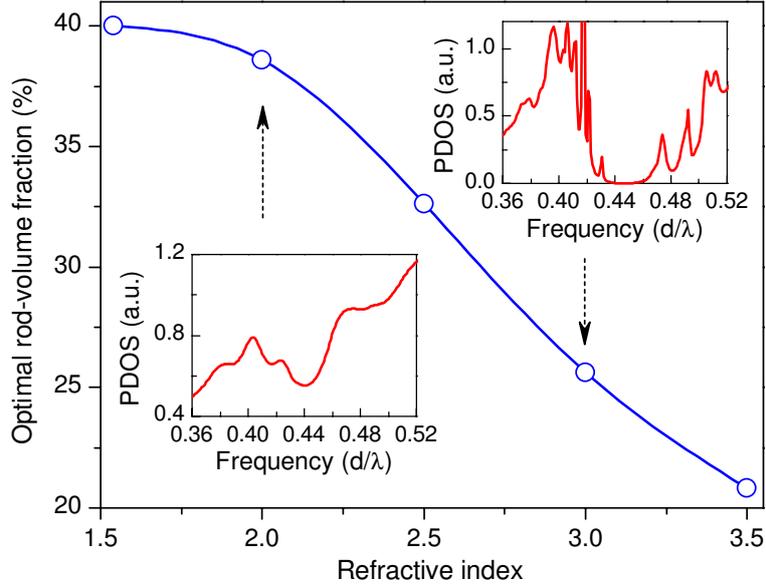


**Abbildung 3.1:** Aus dem Datensatz numerisch bestimmte Varianz der Punktzahl in einem sphärischen Fenster mit Radius  $R$ . Die Ausgleichsfunktion  $f(R)$  zeigt deutlich den quadratischen Verlauf der numerisch ermittelten Varianz. Der Einheitswürfel, in dem die Punkte liegen, ist hier auf eine Punktdichte von  $\rho = 1$  skaliert (Kantenlänge des Einheitswürfels  $a = 10$  beliebige Einheiten, Gesamtanzahl Punkte  $N = 1000$ ) und wurde in alle drei Raumrichtungen drei Mal periodisch fortgesetzt. Damit ist der mittige Einheitswürfel komplett von 26 identischen Würfeln umgeben. Um die Varianz der Punkte zu bestimmen, wurde der innerste Einheitswürfel mit Kugeln verschiedener Radien abgerastert. Sobald der Radius die Kantenlänge überschreitet, reichen die umgebenden Würfel nicht mehr aus die Suchkugeln zu füllen. Aus diesem Grund nimmt die Varianz an diesem Punkt sprunghaft zu.

$2R_{\text{Zyl.}}/\bar{L} = 0.72$ . Damit liegt der gefüllte Volumenanteil bei  $ff = 37.3\%$ .<sup>3</sup> Damit liegt die Abschätzung nur circa 6% neben dem errechneten Wert, obwohl die Abschätzung nur eindimensionale Bragg-artige Streuung berücksichtigt. Wie zu erwarten ist der Volumenanteil aufgrund des geringeren Kontrastes der Brechungsindices höher als im Falle der von Edagawa, Kanoko und Notomi untersuchten Strukturen [43]. Von den Kollaborationspartner wurde weiterhin ein zweiter Vorschlag gemacht, der die Dimensionierung der gleichen Struktur bei Verwendung von Material des Brechungsindex  $n_e = 3.48$  betrifft. Hier beträgt der optimale Durchmesser der Zylinder  $2R_{\text{Zyl.}} = 0.47\bar{L}$  bei einer durchschnittlichen Zylinderlänge von 451 nm. Der Füllanteil liegt in dem Fall bei circa 17.9%. Eine in Abschnitt 2.2.1 bereits zitierte Veröffentlichung von Yablonovitch *et al.* bestimmt ebenfalls auf numerischem Wege den optimalen Füllgrad vergleichbarer tetraedrischer Strukturen [37]. In Abbildung 3.2 ist ein Plot aus obengenannter Veröffentlichung zu sehen, der für einen Brechungsindex von  $n_e = 1.5$  eine optimale Füllfraktion von  $ff \approx 40\%$  voraussagt. Weiterhin finden die Autoren für ihre Struktur für Brechungsindices  $n_e < 2.3$  lediglich Pseudo-Bandlücken.

Ein „raytracing“-Modell (Programm: Persistence of Vision(tm) Ray Tracer Version 3.6.1) der

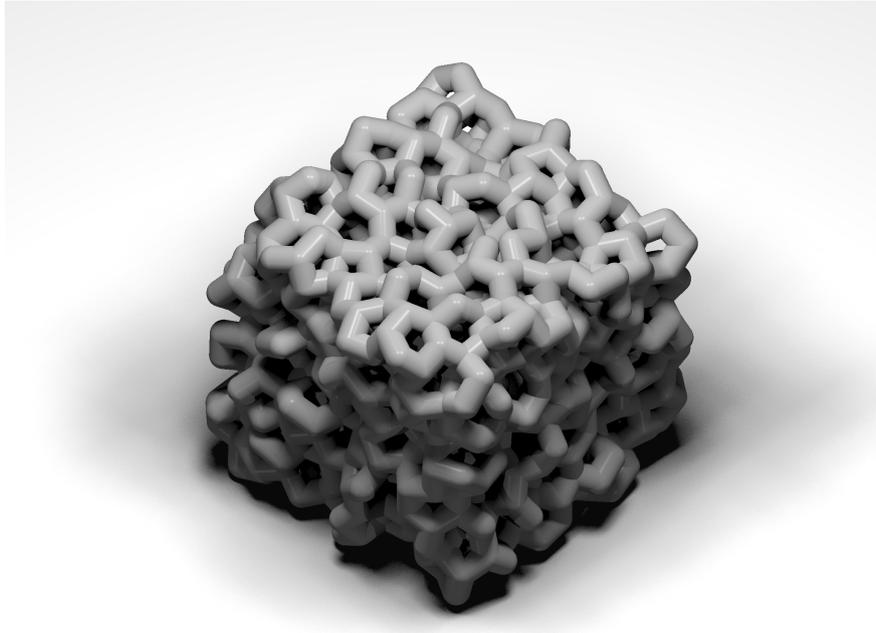
<sup>3</sup>Eine direkte Angabe des Volumenanteils wurden nicht geliefert. Er wurde daher eigens via Monte-Carlo-Integration bestimmt.



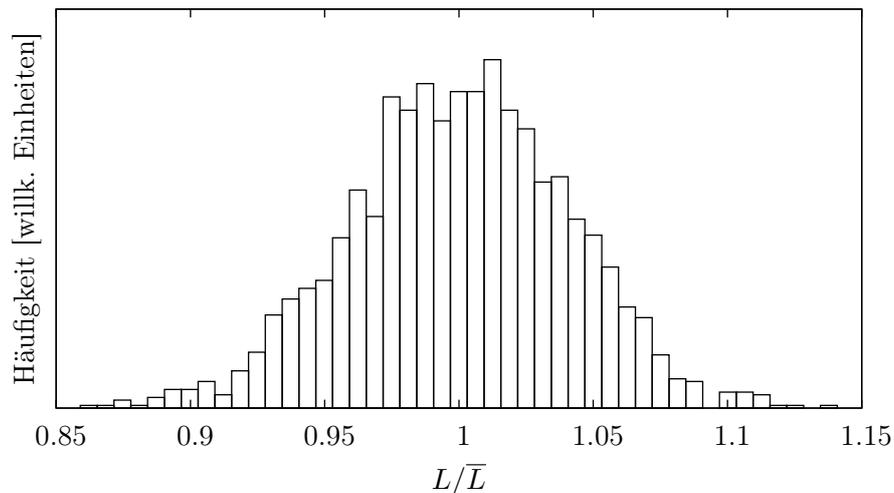
**Abbildung 3.2:** Optimaler Volumenanteil der Struktur in Abhängigkeit des Brechungsindex. Die inneren Plots zeigen jeweils die berechnete lokale Zustandsdichte. Unter einem kritischen Brechungsindex von  $n_\varepsilon = 2.3$  erhält man lediglich Pseudo-Bandlücken. Die kleinen Plots zeigen die jeweilige Bandstruktur bei  $n_\varepsilon = 2.0$  (Pseudo-Bandlücke) und  $n_\varepsilon = 3.0$  (ausgebildete Bandlücke). Nach [37].

Struktur ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Für eine Bandlücke mit der Position 1550 nm liegt der anvisierte Zylinderradius bei  $R_{\text{Zyl.}} = 219$  nm, der Durchmesser damit bei 438 nm. Aufgrund der fehlenden Fernordnung gibt es keinen einheitlichen Abstand zwischen den Punkten. Vielmehr sind die Stablängen wie in Abb. 3.4 gezeigt verteilt. Während der Durchmesser der Stäbe 438 nm betragen soll, liegt die Länge der Stäbe durchschnittlich bei  $\bar{L} = 608$  nm. Der längste ( $L_{\text{max}} = 694$  nm) bzw. kürzeste ( $L_{\text{min}} = 522$  nm) Stab weichen in ihrer Länge um 14.1% vom Mittelwert ab. Die Halbwertsbreite der Verteilung liegt bei circa 10% der mittleren Stablänge. Sowohl die Verteilung der Bindungslängen als auch die der Bindungswinkel ist den Verteilungen der von Edagawa *et al.* sehr ähnlich (siehe Abschnitt 2.2.1). Aus diesem Grund findet für das hier vorliegende Punktmuster ein Vergleich ebenjener Struktur statt.

Im Vergleich liegt die zentrale Wellenlänge der Bandlücke, normiert auf die durchschnittliche Stablänge, bei  $\lambda_C \approx 2.47 \bar{L}$ . Damit befindet sich die Bandlücke bei kurzen Wellenlängen, im Vergleich zu der von Edagawa *et al.* untersuchten Struktur ( $\lambda_C \approx 3.6 \bar{L}$ ) oder der gleichen Struktur in Silizium ( $\lambda_C \approx 3.44 \bar{L}$ ). Oder anders ausgedrückt ist die bei Edagawa *et al.* untersuchte Struktur im Vergleich zu der hier beschriebenen kleiner, bezogen auf ihre zentrale Wellenlänge der Bandlücke. Das in Gleichung 2.4 angedeutete Verhalten, dass eine Variation des Brechungsindex  $n_\varepsilon$  nicht nur eine Anpassung der Radien, sondern eine komplette Reskalierung der Struktur nach sich zieht, kommt hier deutlich zum Ausdruck. Auch wenn die Struktur nur kurzreichweitig geordnet ist, so

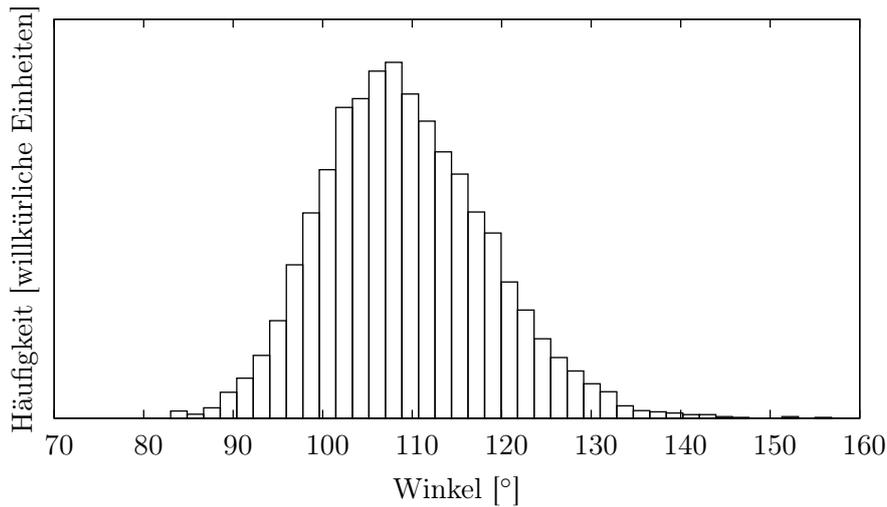


**Abbildung 3.3:** Die Struktur im Computermodell. Jeder Knoten ist durch Stäbe mit seinen vier nächsten Nachbarn verbunden. Das Verhältnis von Stabdurchmesser zu durchschnittlicher Stablänge beträgt  $2R_{\text{Stab}}/\bar{L} = 0.72$ . Der Anteil des mit Material gefüllten Volumens ist angepasst für einen Kontrast der Brechungsindices von  $n_0/n_\varepsilon = 1/1.52$  und liegt bei  $ff = 37.3\%$ .

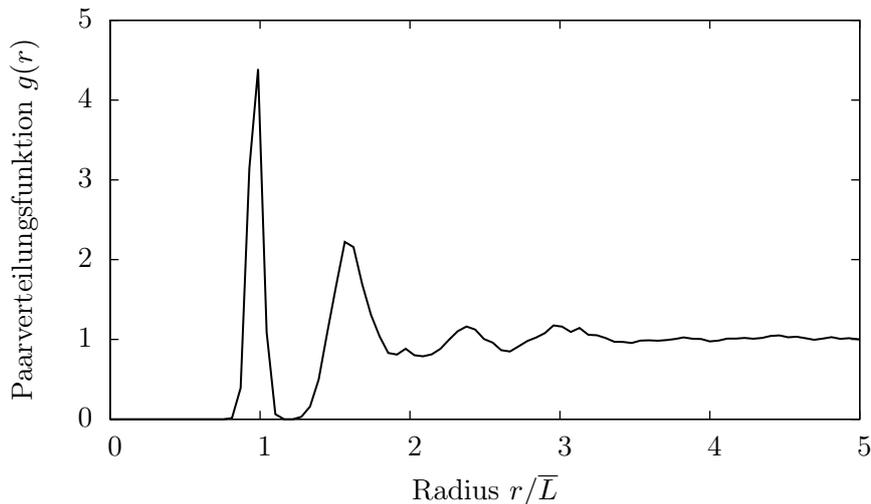


**Abbildung 3.4:** Verteilung der Abstände zwischen nächsten Nachbarn. Der Schwerpunkt der Stablängen liegt bei  $\bar{L} = 1$ . Die Halbwertsbreite der Verteilung liegt bei circa  $\text{FWHM} \approx 0.1 \bar{L}$ .

zeigt die Verteilung der Bindungswinkel in Abb. 3.5 doch noch eine gewisse Ähnlichkeit zu den Bindungswinkeln eines Diamantgitters. Der Schwerpunkt der Verteilung  $\bar{\theta} = 109.24^\circ$  liegt nahe beim Winkel des idealen Diamantgitters  $\theta_{\text{Diamant}} = 109.47^\circ$ . Die Halbwertsbreite der Verteilung beträgt circa  $\text{FWHM} \approx 21^\circ$ .



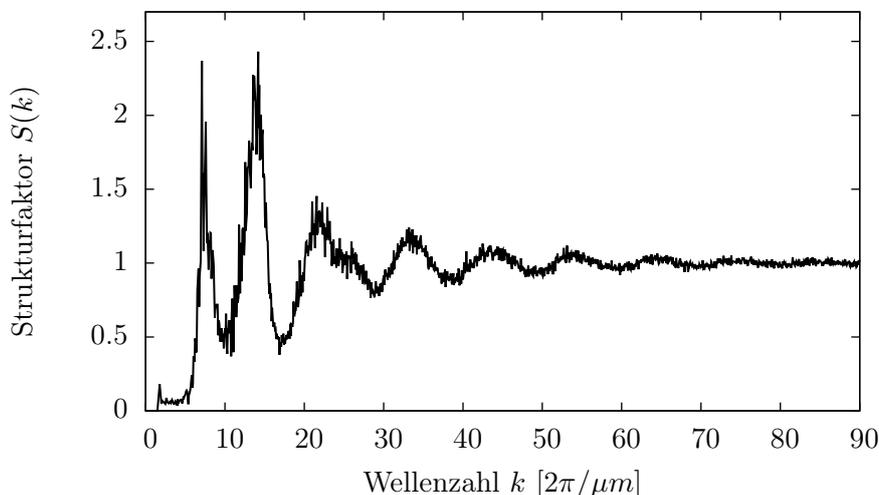
**Abbildung 3.5:** Verteilung der Winkel zwischen zwei verbundenen Stäben. Der Mittelwert der Bindungswinkel liegt bei  $\bar{\theta} = 109.24^\circ$ . Die Halbwertsbreite der Verteilung liegt ungefähr bei  $\text{FWHM} \approx 21^\circ$ .



**Abbildung 3.6:** Die radiale Paarverteilungsfunktion  $g(r)$ , normiert auf die durchschnittliche Dichte, zeigt einen deutlichen Peak, der mit dem mittleren Abstand der Punkte  $\bar{L}$  zusammenfällt. Wie für ein amorphes System erwartet, zerfällt die Funktion schon nach wenigen typischen Abständen und nimmt den Wert der Dichte  $\rho$  an.

In Abbildung 3.6 ist die radiale Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  zu sehen. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, innerhalb eines Radius  $r$  um einen Punkt  $P1$  einen weiteren Punkt  $P2$  zu finden. Während ein langreichweitig geordnetes oder auch ein quasikristallines System Peaks für bestimmte Abstände zeigen würde, kommt hier die Unordnung und damit die Isotropie des Punktmusters zum Tragen. Das äußert sich in der radialen Paarverteilungsfunktion. Auch kurzreichweitig sind keine scharfen Abstände zu finden. Der erste Peak ist verbreitert, weist aber auf eine relativ große Häufigkeit des „interatomaren“ Abstandes von 608 nm hin. Dies ist die geforderte Eigenschaft der kurzreichweitigen

Ordnung („short-range geometric order“, Abschnitt 2.2.2). Ist die Häufung beim kleinsten Abstand noch relativ scharf, so zerfällt die Paarverteilungsfunktion für größere Abstände deutlich. Eine zweite, dritte und auch vierte Schale sind noch zu erkennen. Zu noch größeren Abständen strebt die Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  gegen den Wert der Dichte.



**Abbildung 3.7:** Im langwelligen Bereich, respektive für kleine Werte der Wellenzahl  $k = |\vec{k}|$ , fällt der Strukturfaktor  $S(k)$  deutlich sichtbar auf Null ab.

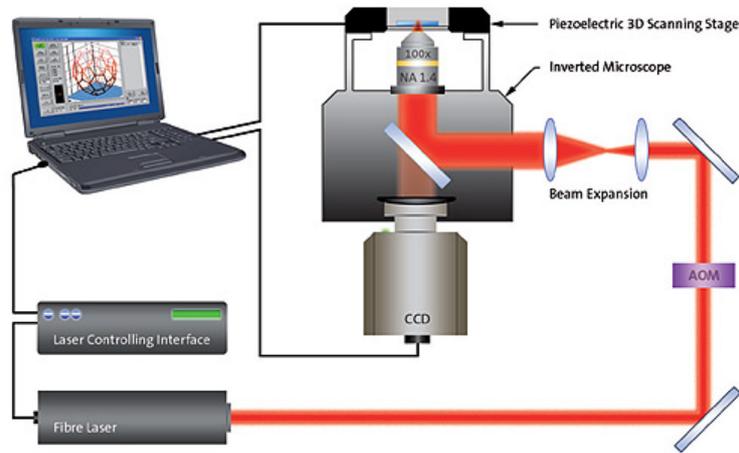
Abbildung 3.7 zeigt den anhand des Punktmusters errechneten Strukturfaktor (Gleichung 2.9). Er gibt Auskunft über die zu erwartende Intensitätsverteilung im Rahmen einer Laue-Aufnahme des zugrunde liegenden Punktmusters im Falle infinitesimal kleiner Streuer. Der Formfaktor der Streuer bleibt hier unberücksichtigt.

Aus Gründen der besseren Handhabung im Herstellungsverfahren, worauf später im Detail eingegangen werden wird, wurden im Verlauf der Arbeit Versuche gemacht, eine um den Faktor drei vergrößerte Struktur herzustellen. Das Verhältnis von Stabradien zur Würfellänge bleibt wegen des unveränderten Kontrastes der Brechungsindices konstant. Alle oben erwähnten Längenskalen verdreifachen sich in dem Fall (Bandlücke bei  $\lambda = 4.5 \mu\text{m}$ , mittlere Stablänge von  $\bar{L} = 1.824 \mu\text{m}$ , Radius  $r = 657 \text{ nm}$ , etc.).

### 3.2 3D-Laser-Lithographiesystem *nanoscribe*

Das Lithographiesystem erlaubt die Erstellung fast beliebiger Formen. Ermöglicht wird dies durch das Ausnutzen von Zwei-Photonen-Absorption. Ein monochromatischer Laserstrahl der Wellenlänge  $780 \text{ nm}$  wird auf einen Tropfen UV-empfindlichen Photolackes gerichtet. Da die Zwei-Photonen-Absorption quadratisch von der Intensität des eingestrahnten Lichtes abhängt [59], wird der Strahl zuvor noch durch ein invertiertes Mikroskopobjektiv ( $\text{NA} = 1.4$ , Vergrößerung  $100\times$ , Brennwei-

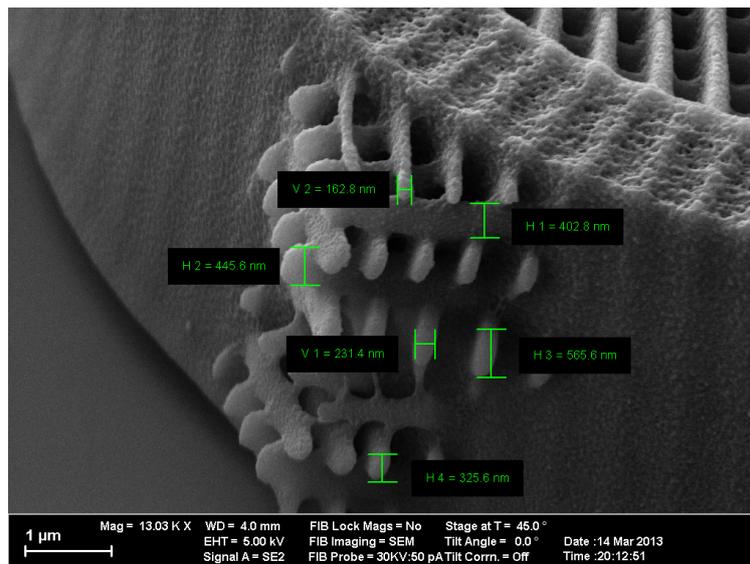
te  $f = 170 \mu\text{m}$ ) auf den Lack fokussiert. Im fokalen Bereich ist die Felddichte so groß, dass eine Absorption von zwei Lichtquanten während der Belichtungszeit wahrscheinlich wird. Aufgrund der endlichen numerischen Apertur hat die Fläche gleicher Felddichte im Fokus die Form eines Ellipsoids (axiale Ausdehnung:  $l_z \approx 600 \text{ nm}$ , laterale Ausdehnung:  $l_{x,y} \approx 200 \text{ nm}$ ). Abbildung 3.8 skizziert schematisch den Aufbau des Systems.



**Abbildung 3.8:** Schematischer Aufbau des 3D-Lithographiesystems *nanoscribe*. Der PC dient der Kontrolle der Laserintensität und der Steuerung der  $xyz$ -Bühne, auf welcher die Probe montiert ist. Eine CCD-Kamera ermöglicht eine Sichtkontrolle der Probe im Schreibbereich. Nach [60].

Auf ein Glasplättchen aufgebracht, wird der Photolack mittels Piezomotoren relativ zum Fokus bewegt. Diese bieten in jeder der drei Raumrichtungen einen Bewegungsspielraum von  $300 \mu\text{m}$ . Die Genauigkeit der Motoren wird mit  $\pm 5 \text{ nm}$  angegeben. Zusätzlich kann die Probe durch einen größeren Bühnenmotor verfahren werden. Dadurch kann der Lack prinzipiell an beliebigen Stellen belichtet werden. Grenzen werden hier jedoch maßgeblich von der endlichen Eindringtiefe des Lasers in den Photolack, von der endlichen Auflösung der Optik und vom kleinsten belichtbaren Volumen („smallest feature size“), also der chemischen Auflösung des Photolacks, gesetzt. Trotz der geringen Felddichte außerhalb des fokalen Volumens ist die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Lichtquanten absorbiert werden, nie gleich Null. Das trägt dazu bei, dass die Intensität des Laserstrahls mit zunehmender zurückgelegter Strecke im Photolack abnimmt. Praktisch sind Schreibhöhen von circa  $40 \mu\text{m}$  zu erreichen. Einen weiteren limitierenden Faktor stellt die Auflösung dar. Während kleinste belichtete Objekte von weniger als  $100 \text{ nm}$  zu beobachten sind, darf dies nicht mit der tatsächlichen Auflösung verwechselt werden. Diese wird sowohl durch die Empfindlichkeit des Photolacks als auch durch die Gestalt des Fokus bestimmt. Bedingt durch die endliche Apertur ist die laterale Auflösung ( $\approx 200 \text{ nm}$ ) höher als die axiale ( $\approx 600 \text{ nm}$ ). Die Zielradien der Zylinder liegen jedoch bei  $438 \text{ nm}$ , der kleinsten Abstände zwischen zwei Knoten beträgt  $522 \text{ nm}$ . Damit liegen beide Parameter unter der angegebenen Auflösungsgrenze in  $z$ -Richtung.

Jedoch zeigt die Auflösung auch eine gewisse Abhängigkeit von der Intensität des Lasers. Im Bereich sehr geringer Intensitäten sind durchaus höhere Auflösungen beobachtbar (Abbildung 3.9). Das ist zu erklären mit der Fähigkeit der Lacke, sich in gewissem Maß zu „regenerieren“. Im Fall des flüssigen Lackes geschieht dies durch Strömungen im Lack, die potentiell vorbelichtetes Material ständig abtransportieren. Dies ermöglicht eine höhere Auflösung als die Abbe'sche Auflösungsgrenze bestimmt. Diese Grenze gilt nur für den Fall, dass die beiden getrennten Areale gleichzeitig belichtet werden. Werden benachbarte Volumina jedoch zu unterschiedlichen Zeitpunkten belichtet, kann die Grenze erhöht werden. Um diese Verbesserung der Auflösung nutzen zu können, muss der Lack natürlich die Möglichkeit haben, nachzufließen. Im Fall eines starren Lackes kann die Abregung der Moleküle, zum Beispiel durch Auger-Prozesse, als „Regeneration“ interpretiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei kommerziell erhältliche Lacke (IP-L 780 & IP-G 780) verwendet, die beide flüssig vorliegen. Die Photolacke sind sogenannte negative Lacke, d.h. unbelichtetes Material wird nach dem Entwickeln entfernt, während belichtetes verbleibt. Größtenteils bestehen die Lacke aus Monomeren, die photoneninduziert polymerisieren und dabei aushärten. Die genaue Zusammensetzung der Lacke ist unbekannt, da vom Hersteller nicht veröffentlicht. Um auszuschließen, dass der

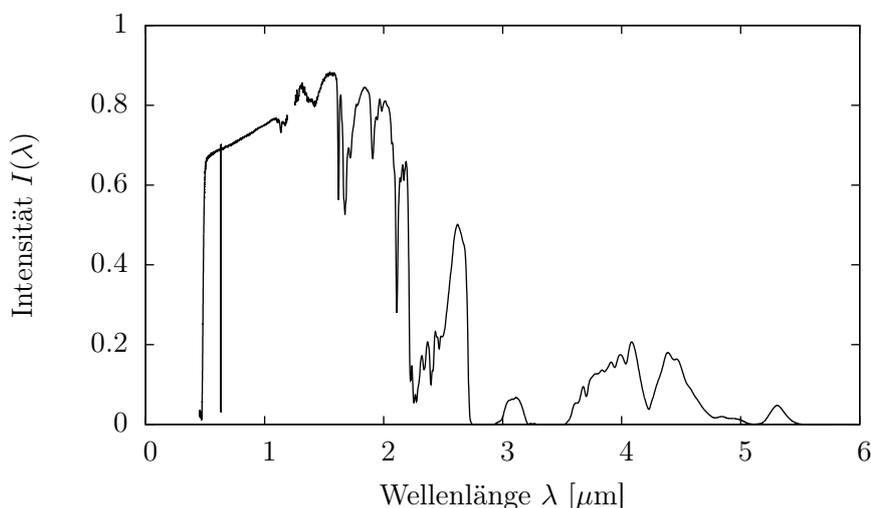


**Abbildung 3.9:** REM-Nahaufnahme einer Ecke einer Holzstapelstruktur mit Maßstabsbalken. Die Struktur wurde in IPG geschrieben. Bei niedrigen Durchmessern ist eine Abnahme des Aspektverhältnisses zu beobachten. Hier ist auch ein geringeres „Ineinanderwachsen“ der Volumina zu erkennen.

Lack in den interessanten spektralen Bereichen Absorption zeigt, wurde das Transmissionsspektrum einer circa 0.5 mm dicken Schicht bestimmt (Abb. 3.10). Außer dem großen Fenster im Bereich von ungefähr 400 bis 2200 nm kann in dem Transmissionsspektrum ein weiterer interessanter Bereich von  $\lambda \approx 3.5$  bis  $5.0 \mu\text{m}$  identifiziert werden, der genug Transmission für Messungen zulässt. Daher wurden Versuche unternommen, dreifach vergrößerte Strukturen mit einer Bandlücke bei einer drei

Mal so großen Wellenlänge zu erstellen. Vor- und Nachteile bei der Herstellung dieser Struktur werden später eingehend diskutiert werden.

Der Brechungsindex der Lacke variiert je nach Ausführung zwischen  $n = 1.48$  (IP-L) und  $n = 1.52$  (IP-G) [61]. Einer der beiden Lacke (IP-G 780) kann vor dem Belichten ausgekocht werden, wodurch er eine gelartige, zähflüssige Konsistenz annimmt. Das bringt erhebliche Vorteile bei Schreibprozessen mit sich, bei denen Strukturen geschrieben werden, die möglicherweise während des Schreibens untereinander nicht verbunden sind. Während bei flüssigen Lacken darauf geachtet werden muss, dass geschriebene Objekte von Strömungen im Lack mitgezogen und bewegt werden, sorgt die gelartige Matrix des IP-G 780 zunächst dafür, dass ebenjene Strömungen nicht auftreten. Belichtete Objekte sind in der umgebenden Matrix fest eingebettet und damit relativ zur Matrix lagestabil. Auf der anderen Seite muss im Falle des flüssigen Lacks immer darauf geachtet werden, dass die Reihenfolge der zu schreibenden Objekte so gewählt wird, dass immer ein Kontakt zu anderen festen Objekten besteht.



**Abbildung 3.10:** Transmissionsspektrum des Photoresists IP-L 780, aufgenommen an einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer. Transmittierte Intensität in Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$  von  $0.4$  bis  $6\mu\text{m}$ . Der für Telekommunikationsfrequenzen interessante Bereich um  $1.5\mu\text{m}$  weist keine starken Absorptionsbanden auf. Ein weiterer Bereich, der möglicherweise genug Transmission bietet, liegt zwischen  $\lambda \approx 3.5$  und  $5.0\mu\text{m}$ .

Vor dem Schreibvorgang werden zwischen  $10$  und  $20\mu\text{l}$  des Photolacks auf ein Glasplättchen (Dicke  $d \approx 170\mu\text{m}$ ) getropft. Wird IP-G 780 verwendet, muss das Glasplättchen mit dem aufgetropften Lack noch für circa eine Stunde bei einer Temperatur von ungefähr  $T \approx 100^\circ\text{C}$  auf einer Heizplatte ausgebacken werden. Anschließend wird das Glasplättchen mit Kleber (Fixogum) auf einem Probenhalter befestigt. Auf der dem Lack abgewandten Seite des Glasplättchens wird ein Immersionsöl aufgebracht. Das minimiert Sprünge des Brechungsindex an den Schichtgrenzen zwischen Objektiv

und Glasplättchen und vergrößert die Auflösung. Allerdings können diese Sprünge nicht vollständig unterdrückt werden. Neben der endlichen Apertur des Objektivs ist dies die Hauptursache für die elliptische Verzerrung des Fokus.

Gesteuert wird das System via Computer. Eine speziell für das Gerät entwickelte Software nimmt Dateien im ASCII-Format an und interpretiert sie. Übergeben werden jeweils kartesische Koordinaten und ein abschließender Schreibbefehl. Piezomotoren verfahren die Probe bezüglich des Fokus zum gewählten Startpunkt. Ist die Position erreicht, wird der Laser mittels akustooptischem Modulator eingeblendet, die Belichtung beginnt. Sukzessive werden die weiteren Koordinaten mit abgefahren, bis der Befehl zur Beendigung des Schreibvorgangs übermittelt wird. Mittels eines entsprechenden Befehls wird die Rate eingestellt, mit der die Koordinaten nacheinander angefahren werden. Der Laser wird durch den akustooptischen Modulator wieder abgeblendet, wenn die letzte Koordinate erreicht ist und ein terminierender Befehl übermittelt wird. Übersteigt die Rate der neu anzufahrenden Koordinaten die Geschwindigkeit der Piezomotoren, erreichen die Motoren ihren Zielpunkt nicht mehr, bevor eine neue Koordinate übermittelt wird. Stattdessen wird die neue Koordinate angesteuert, sobald sie übertragen wurde. Das kann zur Folge haben, dass Linien unvollständig geschrieben oder Radien zu eng gezogen werden.

Das Gerät verfügt zusätzlich über die Möglichkeit, automatisch die Grenzschicht zwischen Glassubstrat und Photolack zu erkennen und anzufahren. Zur groben Arretierung wird das Mikroskopobjektiv im Strahlengang in axialer Richtung soweit an das Glasplättchen herangefahren, bis der Fokus an der Grenzfläche positioniert ist. Die Software nutzt dabei den Kontrast eines Gitters, das durch das Objektiv auf die Grenzschicht abgebildet und von dort zurückgeworfen wird. Ein geneigter CCD-Chip verwendet das zurückgeworfene Muster, um die Position der Grenzschicht zu bestimmen.

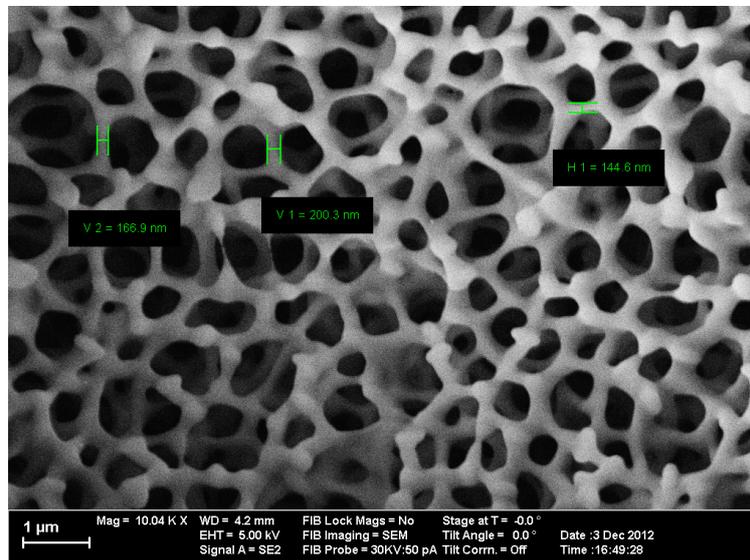
### **3.3 Anpassung der Schreibdaten**

In der praktischen Durchführung gestaltet sich der Schreibprozess komplex. Mehrere Faktoren müssen berücksichtigt werden, die zum Teil erheblichen Einfluss auf die Form und die mechanische Stabilität der Nanostrukturen haben. Wird beispielsweise die Abschattung des Schreiblasers durch schon belichtete Volumina im Photolack vernachlässigt, unterscheiden sich anfangs geschriebene Stäbe im Durchmesser deutlich von solchen, die später geschrieben wurden und im Sinne des Strahlenganges hinter den früheren liegen. Des Weiteren kann beobachtet werden, dass sowohl während des Schreibprozesses als auch bei der Entwicklung der Strukturen starke irreversible Verzerrungen durch Schrumpfung des Photolacks auftreten. Diese sind ihrerseits wiederum abhängig von dem Grad der Belichtung in dem betreffenden Volumen. Der Ausgleich durch ein Zusammenspiel aus Änderung der Schreibreihenfolge und linearer Vergrößerung der Daten hilft, diesen Schrumpfungs-

tendenzen des Lacks zu begegnen. Eine weitere Problematik besteht in der Anisotropie des Fokus. Wie praktisch alle Mikroskopobjektive bietet auch das hier verwendete eine höhere laterale als axiale Auflösung. Das bedeutet, dass das belichtete Volumen in optischer Achse ( $z$ -Richtung) stärker ausgedehnt ist als senkrecht dazu, in  $x$ - oder  $y$ -Richtung. Nichtsdestotrotz wurden verschiedene Ansätze gemacht, dies auszugleichen. Im kommenden Teil wird näher auf die getroffenen Maßnahmen und ihre Wirksamkeit eingegangen.

### 3.3.1 Erreichen einer regelmäßigen Linienbreite

Bedingt durch die träge Masse der Probenhalterung benötigen die Piezomotoren Zeit, um auf die programmierte Geschwindigkeit zu beschleunigen. Da das Gerät standardmäßig mit konstanter Laserleistung arbeitet, werden in der Folge Anfangs- und Endpunkt der Linien dicker geschrieben als der mittlere Abschnitt. Im mittleren Abschnitt ist die Geschwindigkeit des Fokus relativ zur



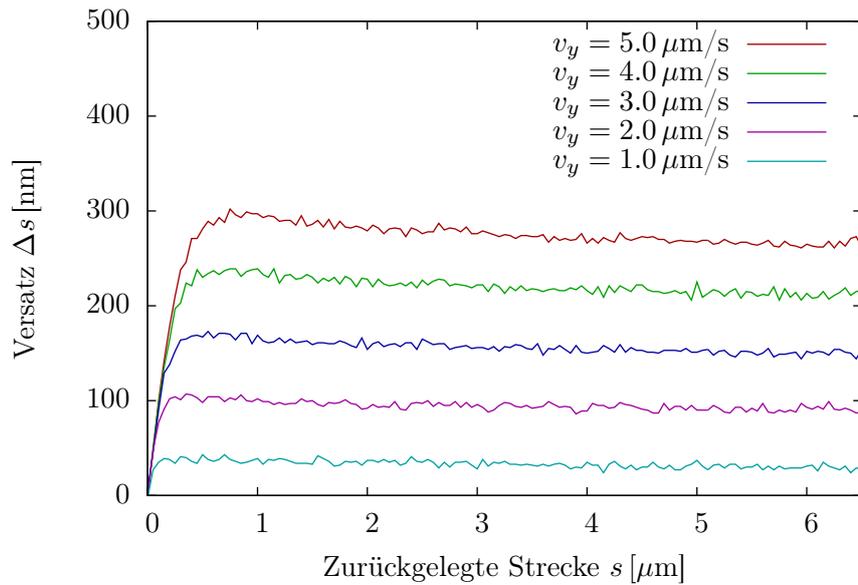
**Abbildung 3.11:** REM-Aufnahme eines periodisch  $2 \times 2$  erweiterten Datensatzes. Allerdings ist der hier verwendete Datensatz um den Faktor 1,418 zu groß. Die periodische Anordnung ist beispielsweise an dem markanten großen Siebeneck in der oberen Hälfte des linken Bildrandes erkennbar. Das gleiche Siebeneck taucht auf gleicher Höhe in der rechten Bildhälfte wieder auf. Dennoch sind die Strukturen nicht vollkommen identisch, was auf Verzerrungen hindeutet. Die Stabdicken sind sehr unterschiedlich und teilweise nicht existent. Lange Verbindungen sind schmaler als kurze.

Probe größer und damit die eingebrachte Energie pro Volumen geringer als an den Randpunkten, siehe Abb. 3.11. Da die berechnete Struktur Zylinder mit einheitlichem Radius vorsieht, werden dahingehend Maßnahmen ergriffen. Die Daten werden so aufbereitet, dass die Motoren mit möglichst konstanter Geschwindigkeit über die zu schreibende Linie fahren. Um Beschleunigungs- bzw. Abbremsvorgänge während des Schreibvorgangs zu vermeiden, wird die Linie linear verlängert. Die

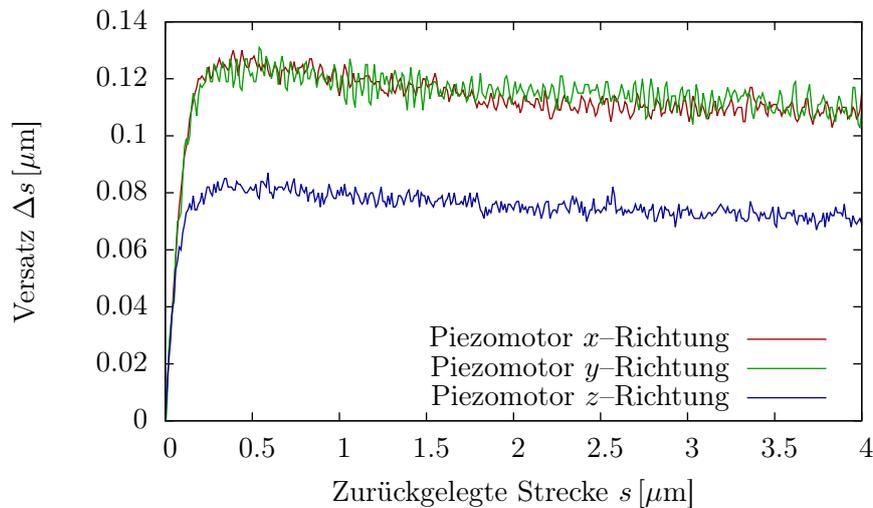
Beschleunigung und Abbremsung finden nun vor bzw. hinter dem Schreibvorgang statt. Der Laser wird erst eingeschaltet, wenn der Motor die Anfangsposition des Stabes erreicht hat. Die Linie wird mit einheitlicher Geschwindigkeit durchfahren und am Endpunkt der Laser wieder ausgeschaltet. Die Abbremsung findet durch die lineare Interpolation erst hinter der eigentlichen Linie statt. Die Energieeinbringung ins Material während des Schreibens erfolgt so gleichmäßiger. Allerdings steigt mit der Länge der Linien auch die Zeit, mit der sie abgefahren werden können. Längere Schreibzeiten müssen gegen die Genauigkeit beim Schreibprozess abgewägt werden. Hier hat sich eine Schreibgeschwindigkeit von  $v = 1\mu\text{m/s}$  als praktikabler Kompromiss erwiesen. Die Stäbe werden an Anfangs- und Endpunkt um je 100 nm verlängert, was den Piezomotoren Zeit zum Beschleunigen gibt. Aufgrund einer zeitlichen Verzögerung zwischen programmierter und angefahrener Koordinate muss der Schreibvorgang jedoch nochmals angepasst werden.

Wenn die Motoren mit höheren Geschwindigkeiten gefahren werden, wird der Laser vom System nicht mehr an den programmierten Punkten auf- und abgeblendet, sondern jeweils etwas früher, was eine Verschiebung der Positionen von programmierter zu tatsächlich geschriebener Linie zur Folge hat. Dies kann durch eine künstliche Verschiebung der programmierten Linie in Schreibrichtung behoben werden, wozu jedoch Kenntnis über den tatsächlichen Versatz vonnöten ist. Die in Abbildungen 3.12 und 3.13 geplotteten Daten sind Protokolldateien entnommen, die sich von der Steuerungssoftware optional erstellen lassen. In den Protokolldateien wird zu bestimmten Zeitpunkten sowohl der programmierte Punkt festgehalten, der zu der Zeit angefahren werden soll, sowie die Koordinaten, an dem sich der Fokus in diesem Moment tatsächlich befindet. Die Genauigkeit der Positionsbestimmung wird vom Hersteller mit  $\pm 5\text{ nm}$  angegeben. Zusätzlich wird Auskunft darüber gegeben, welche Laserleistung zu dieser Zeit eingebracht wird. So kann nachverfolgt werden, wie groß der Versatz zu verschiedenen Geschwindigkeiten ist. Tatsächlich wird der Laser eingebledet, wenn die entsprechende programmierte Position gerade angefahren werden soll, nicht wenn sie tatsächlich angefahren oder überschritten ist. Entsprechend der gewählten Geschwindigkeit kann der Versatz durch angepasste Verschiebung der Datenpunkte ausgeglichen werden. In Abbildung 3.12 ist der Versatz gegenüber der Strecke aufgetragen, die der Motor in  $y$ -Richtung schon hinter sich gebracht hat. An dem Überschwinger zu Beginn der Kurve ist gut zu erkennen, wie sich die Trägheit bei höheren Geschwindigkeiten stärker bemerkbar macht. Bei höheren Geschwindigkeiten werden Strecken von einigen Mikrometern benötigt, um die angehäuften Verzögerung soweit abzubauen, dass sich ein Gleichgewicht einstellt. Auch um Effekte dieser Art zu umgehen, wird die Geschwindigkeit der Motoren zu  $v = 1\mu\text{m/s}$  gewählt. Bei dieser Geschwindigkeit zeigt sich ein relativ konstanter Versatz von 30 bis 37 nm zwischen programmierter und angefahrener Position. Eine Verschiebung der programmierten Koordinaten um 30 nm in Schreibrichtung hilft den Versatz aufzuheben.

Zu unregelmäßigen Liniendicken kann es auch kommen, wenn ein Punkt mehrfach belichtet wird. Die Mehrfachbelichtung ist im Fall des hier verwendeten Punktmusters insoweit relevant, als dass



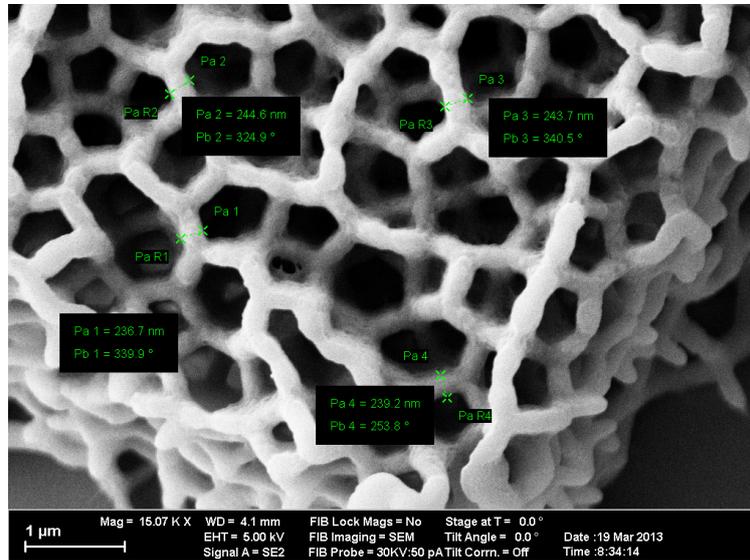
**Abbildung 3.12:** Den Protokolldateien entnommene Daten zum Versatz des  $y$ -Piezomotors zu verschiedenen Geschwindigkeiten  $v_y$ . Während sich bei Geschwindigkeiten um  $1 \mu\text{m/s}$  sofort ein Gleichgewicht einstellt, hinkt der Motor bei größeren Geschwindigkeiten nicht nur mehr hinterher, es wird auch eine längere Strecke benötigt, bis sich ein konstanter Versatz und somit eine konstante Geschwindigkeit eingestellt hat.



**Abbildung 3.13:** Versatz zwischen programmierter und aktuell angefahrener Position des Motors. Programmier- te Geschwindigkeit  $v_x = v_y = v_z = 5 \mu\text{m/s}$ . Deutlich sichtbarer Unterschied zwischen Versatz in  $z$ -Richtung und in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung.

jeder Punkt mit seinen vier nächsten Nachbarn durch Stäbe verbunden werden soll. Somit wird jeder Knoten vier Mal belichtet. In das nähere Volumen um die Punkte wird eine entsprechend höhere Energie eingebracht, was sich wiederum in verdickten Knoten äußert. Durch ein Absenken der Laserleistung in der Nähe der Knoten wird dem effektiv entgegengewirkt. Neben je einer Spalte

für je eine Raumkoordinate ist in den ASCII-Dateien zusätzlich eine vierte Spalte zur Angabe der Laserleistung reserviert. Die Leistung wird in Prozent der maximalen Laserleistung angegeben. Dadurch kann jedem Schreibabschnitt zwischen zwei Punkten eine bestimmte Laserleistung zugewiesen werden und somit die in den Lack eingebrachte Energie kontrolliert werden. Die Linien werden in



**Abbildung 3.14:** REM-Aufnahme einer korrekt skalierten Struktur. Die Stabdurchmesser sind aufgrund der getroffenen Maßnahmen deutlich einheitlicher.

Segmente der Länge 10 nm zerteilt und jedem Segment eine eigene Laserleistung zugewiesen. An den Stabenden wird die Laserleistung auf  $0.8 P_{\max}$  reduziert. Zur Stabmitte hin wird die Leistung in 20 Schritten linear bis zum gewählten Maximum  $P_{\max}$  angehoben, welches nach 200 nm erreicht wird. Analog wird die Leistung 200 nm vor Stabende wieder auf 80% abgesenkt. Da pro Stab statt der zwei Einträgen in den ASCII-Dateien nun circa 60 Einträge belegt werden, vergrößert sich im selben Maße auch die Dateigröße. Die Behandlung der ASCII-Dateien von der in LabView geschriebenen Steuerungssoftware des Lithographiesystems verursacht bei Dateigrößen von über 150 Megabytes Speicherfehler. Solche Dateigrößen sind jedoch nicht ungewöhnlich. Abbildung 3.14 zeigt das Ergebnis dieses Verfahrens. Sowohl die Linien als auch die Knotenpunkte sind im Durchmesser deutlich einheitlicher als in vorangegangenen Versuchen, wie in Abbildung 3.11 gezeigt.

Zu weiteren Unregelmäßigkeiten im Durchmesser der Linien kann es im Zusammenhang mit dem asphärischen Fokus kommen. Die größere Ausdehnung des Fokus in  $z$ -Richtung hat zur Folge, dass auch Linien in  $z$ -Richtung stärker belichtet werden. Die Zeit, in der ein Raumpunkt im Fokus liegt und belichtet wird, erhöht sich, wenn in dieser Richtung geschrieben wird. Auf der anderen Seite werden Linien dünner geschrieben, wenn sie lateral zur optischen Achse, also in  $x$ - oder  $y$ -Richtung

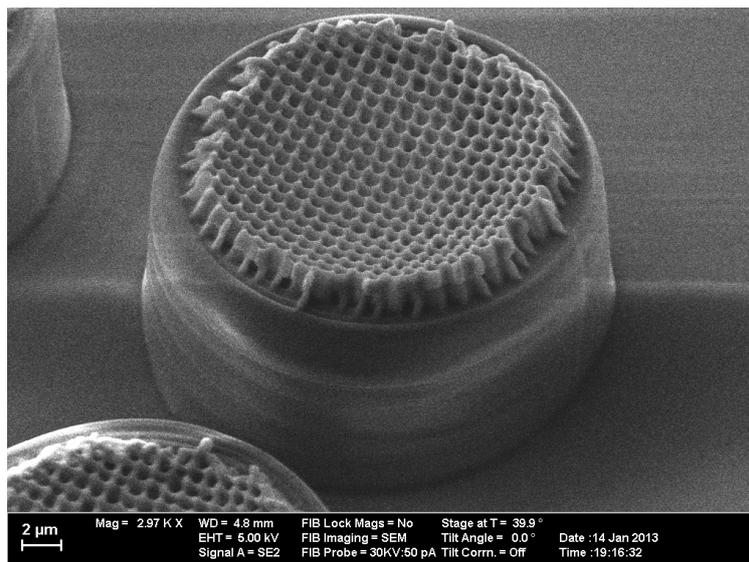
geschrieben werden. Um dem entgegenzuwirken, wird eine winkelabhängige Anpassung gewählt. Je größer der Winkel zwischen Linie und  $z$ -Achse ist, desto größer die Korrektur der Laserleistung:

$$P(\vartheta) = P_0 (1 + a \cdot \sin(\vartheta)).$$

Hier ist  $\vartheta$  der Winkel zwischen dem Stab und der  $z$ -Achse und  $P_0$  ein vorab gewählter Wert für die Laserleistung. Über den Vorfaktor  $a$  kann die winkelabhängige Anpassung noch linear eingestellt werden und wird empirisch zu  $a = 0.06$  gewählt.

### 3.3.2 Schrumpfung des Photolacks

Für gewöhnlich werden in der 3D-Laser-Lithographie ungesättigte, organische Photolacke verwendet. Sie verbinden Sensitivität im UV-Bereich mit hoher Transparenz im nahen Infrarot. Das ermöglicht das Eindringen eines IR-Strahls tief ins Material. Der Strahl kann tief in das Material fokussiert werden und dort im Bereich hoher Felddichte Polymerisation auslösen. Die Lacke bestehen dabei im Wesentlichen aus zwei Komponenten, den Monomeren und dem Photoinitiator. Monomere, die

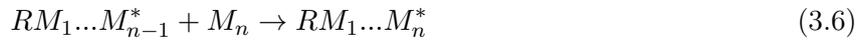


**Abbildung 3.15:** REM-Aufnahme einer Teststruktur in Form eines Gitters mit stabilisierendem Ring. Trotz des Ringes ist die Struktur im Zentrum deutlich eingesunken.

den Großteil des Photolacks ausmachen, sind reaktionsfähige Moleküle, die sich zu größeren Verbänden zusammenschließen können und Polymere bilden. In dem Prozess der Polymerisation wird zwischen Stufenreaktion und Kettenreaktion unterschieden, wobei letztere im Zusammenspiel mit photonischer Anregung Verwendung findet.

Der Prozess der Kettenpolymerisation kann in drei Teile untergliedert werden: Startreaktion, Wachstumsreaktion und Abbruchreaktion. In den Gleichungen 3.3 bis 3.8 ist der typische Ablauf

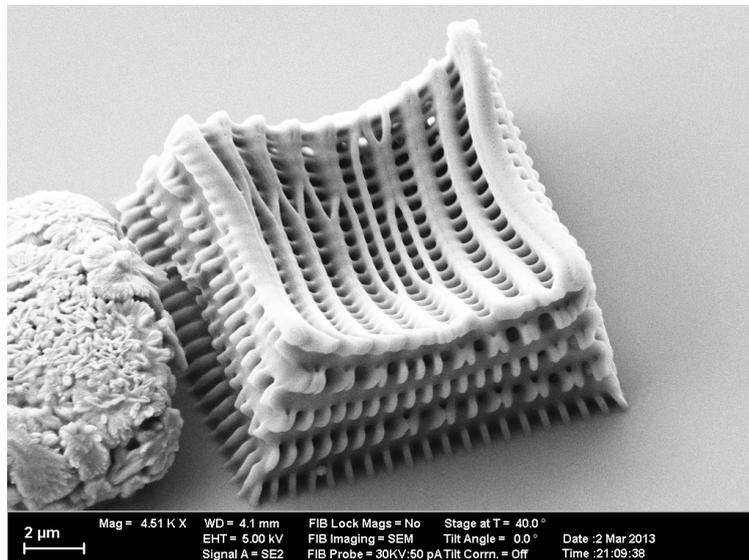
einer Polymerisation skizziert. Im ersten Schritt, der Startreaktion (Gl. 3.3), werden aus dem Photoinitiator ( $I$ ) durch Belichtung Radikale ( $R^*$ ) gebildet. Diese Radikale reagieren mit Monomeren ( $M$ ) und formen dabei aktive Enden der Monomere ( $M^*$ ) (Gl. 3.4). An diesen können sich wiederum Monomere anlagern und so größere Moleküle bilden (Gln. 3.5, 3.6). Dabei sinkt die Anzahl der Monomere, die zu Reaktionen zur Verfügung stehen. Die Kettenreaktion läuft solange ab, bis die Konzentration an Monomeren ein kritisches Maß unterschreitet und vermehrt aktive Enden untereinander (Gl. 3.7) oder diese mit freien Radikalen reagieren (Gl. 3.8). Damit wird die Kettenreaktion abgebrochen, die Polymerisation ist abgeschlossen [62].



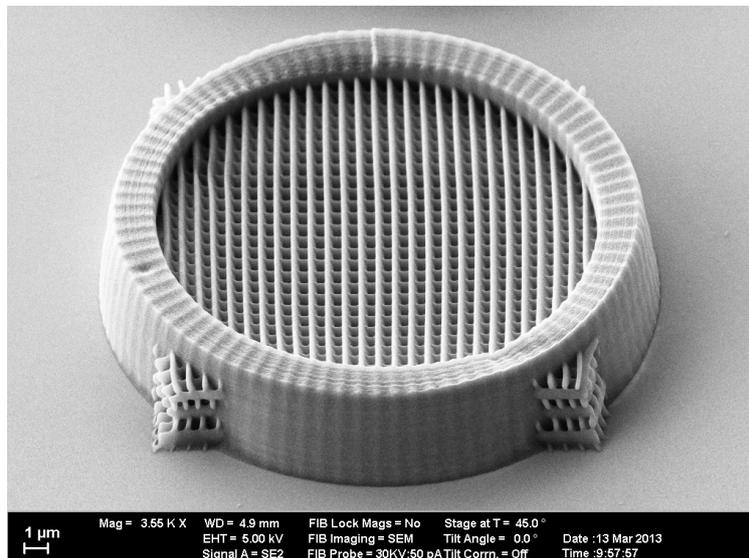
Aufgrund der höheren Vernetzung und der veränderten Stöchiometrie steigt die Dichte während der Polymerisation, respektive nehmen belichtete Bereiche weniger Volumen ein [63]. Im Fall des gelartigen Photolacks hat das Verzerrungen im Material zur Folge.

Wie bereits erwähnt muss der Laserstrahl zuerst ein Immersionsöl und das Glassubstrat passieren, bevor er im Photolack fokussiert wird. Im Sinne der fertigen Strukturen kommt der Strahl von „unten“. Um Abschattungen durch schon belichtetes Material zu vermeiden, wurden daher anfangs Strukturen von oben nach unten geschrieben. Abbildungen 3.15 und 3.16 zeigen jeweils Strukturen, die in ebenjener Reihenfolge geschrieben wurden. In Abbildung 3.15 ist eine Teststruktur des „hyperuniformen“ Datensatzes zu sehen. Abbildung 3.16 zeigt den Test einer „woodpile“-Struktur. Beide sind so programmiert, dass sie an ihrer Oberseite ebene Flächen bilden. Deutlich sichtbar sind jedoch beide Strukturen in der Mitte eingesunken. Beginnt man an der Oberfläche mit dem Schreiben, liegen die Objekte noch in einer Ebene. Wird nun unterhalb der ersten Ebene ebenfalls Volumen belichtet, schrumpft dieses. Aufgrund der starren Matrix kann kein Photolack nachfließen. Je mehr Volumen unterhalb der ersten Ebene belichtet wird, desto stärker sind die Verzerrungen ausgeprägt. Abbildung 3.17 illustriert deutlich den Unterschied im Bezug auf die Umkehr der Schreibrichtung. Wird nämlich vom Glassubstrat beginnend von unten nach oben geschrieben, treten in  $z$ -Richtung deutlich weniger Verzerrungen auf. Die Struktur ist fest mit der Oberfläche verbunden und wird durch Schrumpfungen in der umgebenden Matrix nicht bewegt. Allerdings ist davon auszugehen, dass in dieser Schreibrichtung ebenfalls Spannungen im Material auftreten, die jedoch nicht abge-

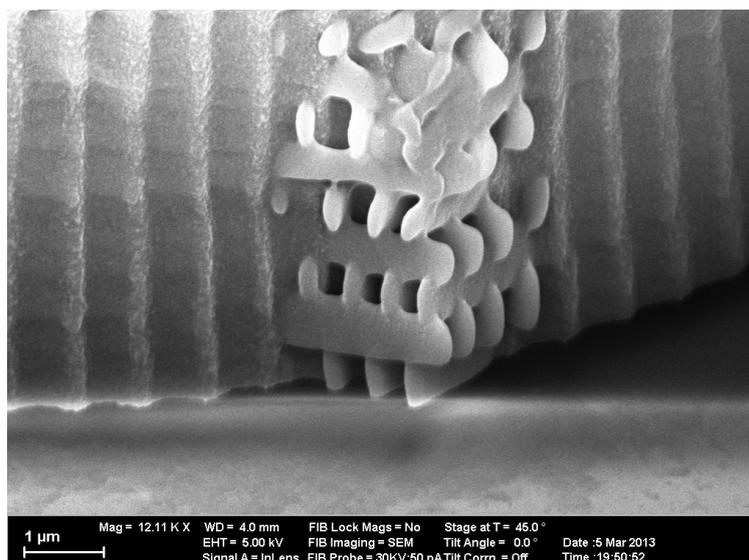
baut werden. Um Verzerrungen in  $x$ - beziehungsweise  $y$ -Richtung vorzubeugen, wird hier ähnlich verfahren. Ein Datensatz wird zylinderförmig ausgeschnitten und in Ebenen in  $z$ -Richtung unterteilt, die nacheinander von unten nach oben abgeschrieben werden. Die Stäbe in den kreisförmigen Ebenen werden nun radial von innen nach außen sortiert. Das verhindert, dass radial außen liegende Stäbe ins Zentrum gezogen werden.



**Abbildung 3.16:** REM-Aufnahme einer freistehenden „woodpile“-Struktur. Die Struktur wurde beginnend mit der obersten Ebene Richtung Glassubstrat geschrieben. Die Verzerrungen der Struktur zum Zentrum hin sind deutlich sichtbar. Der Körper am linken Bildrand ist kein Ergebnis eines Schreibprozesses, es handelt sich hierbei um eine Verunreinigung.



**Abbildung 3.17:** REM-Aufnahme einer „woodpile“-Teststruktur mit stabilisierendem Ring. Die Struktur wurde vom Glassubstrat aus nach oben in Ebenen geschrieben. Dadurch und durch den Einsatz des stabilisierenden Ringes werden Verzerrungen minimiert.



**Abbildung 3.18:** REM-Nahaufnahme einer „woodpile“-Teststruktur mit stabilisierendem Ring. Struktur wurde vom Glassubstrat aus nach oben in Ebenen geschrieben. Deutlich sichtbar nimmt die Ausdehnung der Stäbe in  $z$ -Richtung mit zunehmendem Abstand zum Substrat ab. Ebenso verhält es sich mit zunehmendem Abstand zum Ring. Man beachte ebenso das abnehmende Aspektverhältnis der Stäbe mit abnehmender  $z$ -Ausdehnung.

Vielmehr sorgen die weiter außen hinzukommenden Stäbe dafür, dass die Matrix gleichmäßig in alle Richtungen gezogen wird. Im Bezug auf Verzerrungen bietet ein flüssiger Lack aufgrund der fehlenden Matrix entscheidende Vorteile. Wird ein Volumen belichtet und verdichtet sich in der Folge, so kann im Ausgleich sofort weiterer Lack nachfließen. Auch sind Objekte nicht von einer Matrix umgeben, die Verzerrungen übertragen kann. Jedoch bietet ein flüssiger Lack nicht nur Vorteile. So müssen Objekte immer mit anderen festen Materialien, wie dem Glassubstrat oder anderen polymerisierten Objekten, verbunden sein, da sie anderenfalls von Strömungen im Photolack erfasst und bewegt werden. Ein Stab darf also nur dann geschrieben werden, wenn sein Anfangs- oder Endpunkt mit einem schon geschriebenen Stab zusammenfällt. Im Bezug auf die Schreibreihenfolge heißt das, dass die Stäbe in geschlossenen Pfaden geschrieben werden müssen. Für die numerische Behandlung dieses Sortierproblems wurde eigens ein Programm in C++ geschrieben, das die Bearbeitungszeit in einem noch vertretbaren Rahmen hält. Sowohl bei Verwendung von flüssigem als auch festem Photolack muss also eine Reihenfolge gewählt werden, die Objekte nach ihrer Höhe sortiert und mit Objekten nahe am Glassubstrat beginnt.

Abbildung 3.17 und 3.18 legen nun aber den Schluss nahe, dass der Laserstrahl merklich von belichteten Volumina abgeschattet wird. Objekte, die sich nahe am Substrat befinden, sind bei konstanter Laserleistung ausgeprägter und markanter. Deutlich unterscheiden sich tiefere Linien in ihrer Breite und Höhe von oben liegenden. Dies kann an verstärkter Absorption aufgrund der veränderten chemischen Struktur des belichteten Lacks liegen. Ein größerer Anteil wird aber wahrscheinlich

an den entstandenen Grenzflächen zwischen belichteten und unbelichteten Volumen reflektiert. Aus diesem Grund muss die Laserleistung nach oben korrigiert werden. Da die Stäbe im Volumen gleichmäßig verteilt sind und in ihrer Schreibreihenfolge von unten nach oben sortiert werden, wird eine höhenabhängige Verstärkung der Leistung gewählt:

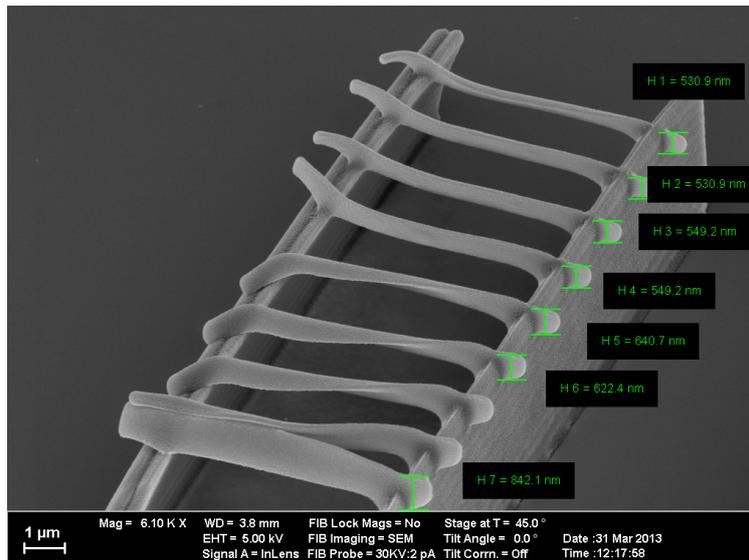
$$P(z) = a (\exp(z/b) - 1) + P_0. \quad (3.9)$$

Dadurch wird eine exponentielle Abschwächung der Leistung kompensiert, mit den Faktoren  $a = 7.37$  und  $b = 18.46$  und dem gewählten Wert der Leistung in Substrathöhe  $P_0 = P(z = 0)$ . Die Koeffizienten wurden so gewählt, dass in einer Höhe von circa  $40 \mu\text{m}$  über dem Substrat die maximale Laserleistung erreicht wird, wenn am Substrat eine Laserleistung von circa 30% gewählt wird. Diese Einstellungen führen zu den gewünschten Ergebnissen, wie in Abbildung 3.14 zu sehen.

### 3.3.3 Aspektverhältnis des Fokus

Wie bereits erwähnt wird versucht, sich möglichst genau an die geometrischen Vorgaben zu halten, welche untereinander verbundene Stäbe kreisförmigen Querschnitts vorsehen. Hierfür wäre ein sphärisch geformter Fokus ideal. Dieser hätte unabhängig von der Schreibrichtung einen kreisförmigen Querschnitt zur Folge. Die tatsächliche Form der Flächen mit gleicher Feldstärke entspricht jedoch der eines Ellipsoids. Die Sphäre ist also in Richtung der optischen Achse elongiert. Der Hersteller des Systems *nanoscribe* spricht von einem Aspektverhältnis von 3 : 1 (Ausdehnung in  $z$ -Richtung zu Ausdehnung in  $x$ - oder  $y$ -Richtung). Im Verlauf dieser Arbeit stellte sich jedoch heraus, dass die Laserleistung einen starken Einfluss auf die Verzerrungen des Fokus hat. Teilweise sind nahezu kreisförmige Querschnitte zu beobachten, wenn die Intensität des Lasers gerade ausreicht, um den Photolack zu belichten. Auf der anderen Seite kann das Aspektverhältnis auf bis zu 8 : 1 ansteigen, wenn die Laserleistung weit über der Belichtungsschwelle liegt (siehe Abbildungen 3.19 und 3.20).

Es ist davon auszugehen, dass der nahezu runde Querschnitt eher dem diffusiven Verhalten der Radikale im Photolack zu verdanken ist, die die Polymerisation auslösen. Der Querschnitt vertikal geschriebener Stäbe ist dagegen immer rund. Je flacher ein Stab liegt, desto stärker kommt die Anisotropie des Fokus zum Tragen. Bei horizontalen Stäben ist die Verzerrung am ausgeprägtesten. Die nachfolgenden Bilder (3.21 und 3.22) zeigen einige Versuche, die Auswirkungen des verzerrten Fokus abzumildern. Ein naheliegender Ansatz ist, den kreisförmigen Querschnitt aus mehreren nebeneinander liegenden Stäben elliptischen Querschnitts aufzubauen. Je größer der Ziel-Querschnitt ist, desto einfacher wird es, ihn durch viele kleine Querschnitte aufzubauen. Sobald der Zielquerschnitt größer ist als die Ausdehnung des Fokus in  $z$ -Richtung, spielt die Verzerrung keine Rolle mehr. Stäbe mit nahezu ideal rundem Querschnitt können durch mehrere kleinere Stäbe mit elliptischem Querschnitt zusammengesetzt werden.



**Abbildung 3.19:** REM-Aufnahme einer Teststruktur zur Bestimmung des Aspektverhältnisses des Fokus in Abhängigkeit der Laserleistung. Vorne links im Bild sind Stäbe mit hohem Aspektverhältnis zu sehen, die mit hoher Laserintensität geschrieben wurden. Nach rechts oben verkleinert sich die verwendete Leistung und die Höhe der Balken.



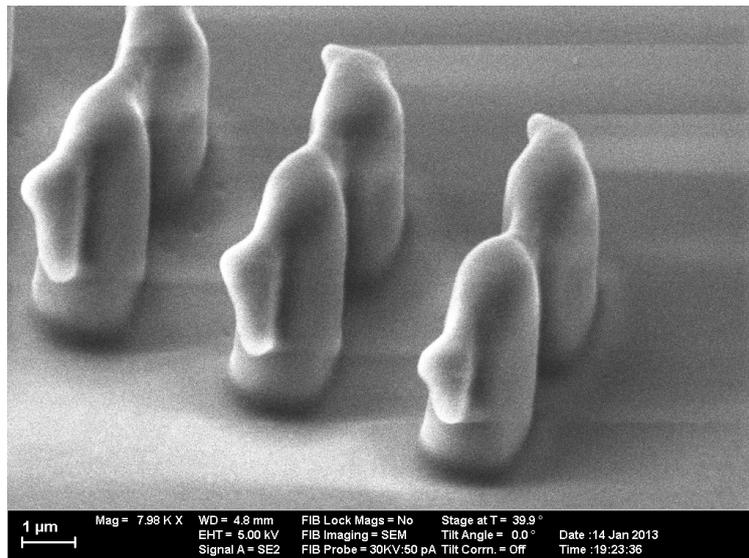
**Abbildung 3.20:** REM-Aufnahme einer Teststruktur zur Bestimmung des Aspektverhältnisses des Fokus. Der Ausschnitt zeigt eine ähnliche Struktur wie Abbildung 3.19, jedoch wurden hier noch geringere Laserintensitäten verwendet. Zwischen den beiden ebenen Stützen reichte die Intensität nicht aus, den Lack durchgehend zu belichten. Die rechts im Bild zu sehende Stütze ist aufgrund der fehlenden Stäbe beim Entwicklungs- und Trocknungsprozess umgefallen und liegt eben auf dem Substrat. An der Stütze sind jedoch noch Reste der Stäbe zu sehen. Deutlich sichtbar verringert sich nach rechts oben die Höhe der Stäbe, während ihre Breite relativ konstant bleibt. An der Belichtungsgrenze sinkt das Aspektverhältnis auf circa 1 : 1.

Der Durchmesser der Stäbe soll, wie oben erwähnt, 438 nm betragen. Damit liegt er noch unter der vom Hersteller angegebenen Auflösung in  $z$ -Richtung von circa 600 nm. Dennoch wurden einige Versuche unternommen horizontal liegende Stäbe mit Durchmessern von weniger als 600 nm zu schreiben. Dabei wurden Profile getestet, die aus mehreren, lateral versetzten Linien aufgebaut sind, sowie auch eine ellipsenförmige Anordnung der einzelnen Linien. Abbildung 3.21 zeigt Testprofile der Länge  $6\ \mu\text{m}$  zwischen je zwei Stützen. Die Profile wurden aus 775 einzelnen ellipsenförmig angeordneten Hilfslinien aufgebaut. Bei allen drei Profilen ist im oberen Teil eine Verdickung erkennbar.

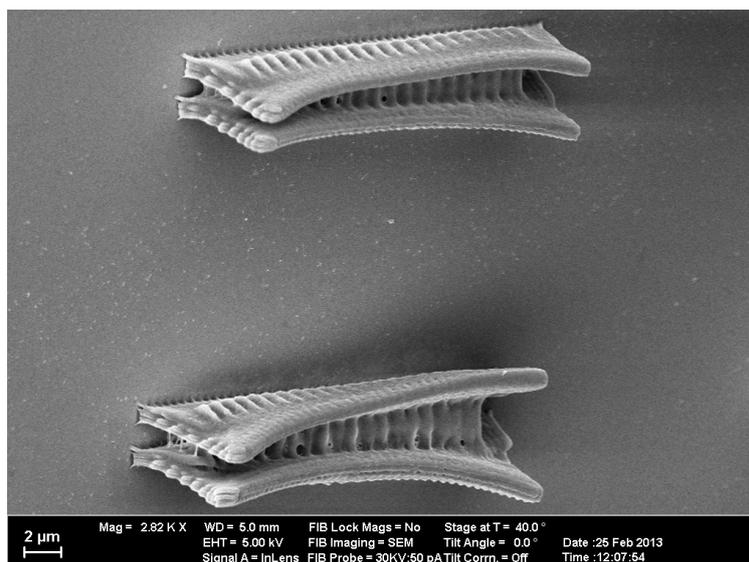
Die Ursache dieser Verdickung ist unklar. Ein weiterer Test sollte Aufschluss über eine mögliche Fokussierung des Lasers durch bereits belichtetes Material geben. Abbildung 3.22 zeigt Profile, die durch 20-maliges Überschreiben derselben Linie erstellt wurden. Zwar kann kein Effekt der verstärkten Fokussierung oder eine Abnahme des Aspektverhältnisses beobachtet werden, jedoch konnte die Probe Unklarheiten in Bezug auf die Verzerrungen beseitigen. Deutlich sichtbar sind die Stützprofile in der Mitte eingesunken. Die Stützen sind zusammengesetzt aus Gittern, die in horizontalen Lagen von oben in Richtung des Glassubstrates geschrieben wurden, um Abschattungen zu vermeiden. Um eventuelle Verformungen beim Trocknen durch die Oberflächenspannung des sich zurückziehenden Meniskus an der Grenzfläche zwischen Entwickler und Luft auszuschließen, wurde diese Probe über dem kritischen Punkt getrocknet. Die Probe wird dazu in eine Überdruckkammer gebracht, die soweit mit Ethanol gefüllt wird, dass die Probe noch damit bedeckt ist. Das restliche Volumen wird mit flüssigem Kohlenstoffdioxid aufgefüllt und die beiden Flüssigkeiten vermischt. In mehreren Zyklen wird das Ethanol nahezu vollständig durch  $\text{CO}_2$  ersetzt. Der Druckbehälter wird auf eine Temperatur von über  $42^\circ\text{C}$  erhitzt. Schon bei einer Temperatur von  $31^\circ\text{C}$  geht das  $\text{CO}_2$  in seinen überkritischen Zustand über, es existiert kein Phasenübergang mehr zwischen flüssiger und gasförmiger Phase. Das  $\text{CO}_2$  hat die Dichte der vormals flüssigen Phase, aber die Viskosität der gasförmigen.

Abschließend wird die Kammer langsam entlüftet, wobei darauf geachtet werden muss, dass sich die Kammer nicht durch die Expansion des  $\text{CO}_2$  schlagartig abkühlt, da sonst das  $\text{CO}_2$  wieder kondensiert. Trotz dieser Art des Trocknens weisen die Stützstrukturen Verformungen auf. Somit kann die Oberflächenspannung des verdampfenden Entwicklers als Ursache ausgeschlossen werden. Der kommende Abschnitt widmet sich den Ursachen der Verzerrungen.

Sollen Stäbe mit einer kleinen  $z$ -Ausdehnung aus mehreren lateral nebeneinanderliegenden Linien aufgebaut werden, so muss eine Laserleistung gewählt werden, die nahe an der Belichtungsgrenze liegt. Abbildung 3.23 zeigt eine Holzstapelstruktur, die vom Glassubstrat ausgehend nach oben geschrieben wurde. Der Laser wurde beim Schreiben der obersten Schicht soweit durch die darunterliegenden abgeschwächt, dass die Intensität an der Belichtungsgrenze lag. In der Folge ist eine von hoher Rauigkeit geprägte Oberfläche der belichteten Volumina zu erkennen. Dies liegt zum einen daran, dass der Laserstrahl durch schon belichtetes Material, das im Strahlengang liegt, ab-

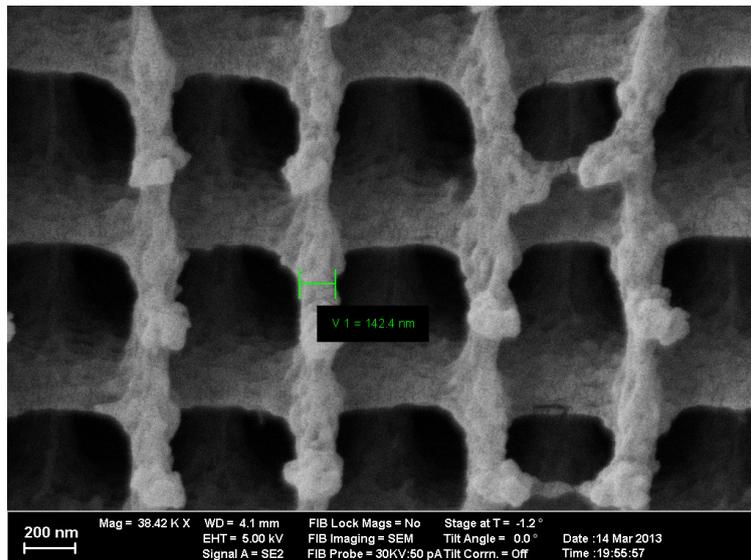


**Abbildung 3.21:** REM–Aufnahme von Testprofilen in IPG zwischen Stützstrukturen. Die Profile wurden aus 775 Linien auf einem elliptischen Querschnitt der Breite 150 nm und der Höhe 50 nm mit der gleichen Laserintensität geschrieben, nach rechts mit abnehmender Laserintensität.

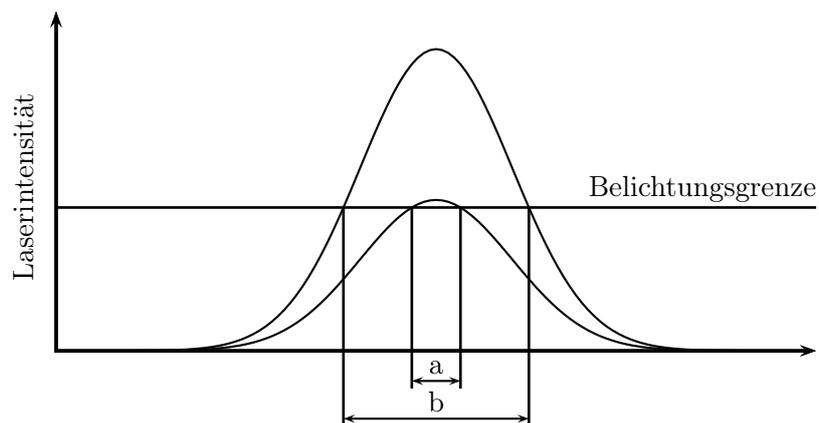


**Abbildung 3.22:** REM–Aufnahme von Testprofilen in IPG zwischen zwei Stützstrukturen. Ein einzelnes Profil wurde 20 Mal an der gleichen Stelle mit der gleichen Laserintensität geschrieben. Der Abstand zwischen den Profilen beträgt 500 nm. Die Laserintensität nimmt nach rechts ab. Die Stützstrukturen wurden von oben in Richtung des Glassubstrates geschrieben. Die Probe wurde, im Gegensatz zu allen anderen hier gezeigten, überkritisch getrocknet.

gelenkt wird. Zum anderen fluktuiert die Intensität des Schreiblasers. Liegt die Intensität nah an der Belichtungsgrenze, hat dies starke Auswirkungen auf die Linienbreiten. Abbildung 3.24 verdeutlicht schematisch den erläuterten Zusammenhang. Auch bei Verwendung von IPG kann aus Gründen, die in Abschnitt 3.3.2 erörtert wurden, nicht auf eine Schreibrichtung von unten nach



**Abbildung 3.23:** REM-Nahaufnahme der obersten Schicht einer in IPG geschriebenen Holzstapelstruktur. Die Stäbe weisen eine geringe Breite, jedoch eine relativ hohe Oberflächenrauigkeit auf.



**Abbildung 3.24:** Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Ausdehnung des fokalen Bereichs von der Intensität des Lasers. Übersteigt die Laserleistung nur leicht die Belichtungsgrenze, ist der fokale Bereich schmaler als bei höheren Intensitäten. Zudem ändert sich die Liniendicke bei Intensitäten knapp über der Grenze sehr stark bei Variationen der Intensität. Die Profildicke bei höheren Intensitäten ändert sich dagegen vergleichsweise wenig.

oben verzichtet werden. Auch sind die resultierenden Stabquerschnitte bei Mehrfachbelichtung, wie oben gezeigt, weder kreisförmig noch einheitlich. Daher wird bei der Erstellung der Proben darauf verzichtet einen runden Stabquerschnitt zu erzielen. Stattdessen werden elliptische Querschnitte unter der Bedingung in Kauf genommen, dass der Füllanteil erhalten bleibt. Damit muss die Fläche der Querschnitte ebenfalls erhalten bleiben, was bei flachen Stäben in einer lateralen Ausdehnung von circa 250 nm und einer axialen Ausdehnung von circa 760 nm bei einem Aspektverhältnis von circa 1 : 3 gewährleistet ist. Damit liegt die axiale Ausdehnung über dem typischen Abstand der

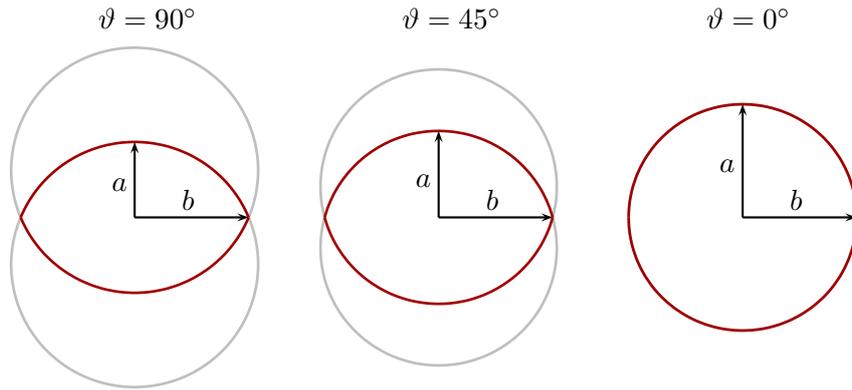
Verbindungsknoten. Die Schreibparameter der in Abbildung 3.14 dargestellten Teststruktur wurden aufgrund der passenden Dimensionierung der Stäbe für Proben übernommen, die optisch vermessen wurden. Die Strukturen, die in den REM-Aufnahmen zu sehen sind, wurden davor mit einer Goldschicht von zwischen 5 und 10 nm bedampft, um eine elektrostatische Aufladung während der Aufnahme zu verhindern. Nach der Bedampfung sind die Proben daher für eine Vermessung zerstört.

Aus diesen Gründen wird parallel zur ursprünglichen Struktur mit der Bandlücke um  $\lambda = 1550$  nm an einer dreifach vergrößerten Struktur gearbeitet. Die zu erwartende Lücke dieser Struktur ist ebenfalls dreifach vergrößert, liegt also bei  $\lambda = 4650$  nm. Wie in Abschnitt 3.1 bereits erwähnt beträgt der Durchmesser der verdreifachten Stäbe damit  $2R_{Zyl} = 1314$  nm. Die typischen Abmessungen einer einfach geschriebenen horizontalen Linie betragen in  $z$ -Richtung  $l_z \approx 600$  nm und in  $x$ - beziehungsweise  $y$ -Richtung  $l_{x,y} \approx 200$  nm. Wie in Abbildung 3.19 zu sehen ist auch mit stärkerer Belichtung nahezu keine Verbreiterung der Linien zu erreichen. Ein Stab mit größerem Durchmesser als der Linienbreite muss daher aus mehreren Hilfslinien aufgebaut werden. Abbildung 3.25 zeigt schematisch die Anordnung der Hilfslinien im Fall eines horizontal liegenden Stabes (Winkel zwischen  $z$ -Achse und Stab  $\vartheta = 90^\circ$ . Der Stab liegt parallel zum Glassubstrat.). Mehrere Linien werden auf sich schneidenden Kreisbögen (rot) positioniert. Sind genügend Hilfslinien vorhanden, wird in guter Näherung ein runder Querschnitt zusammengefügt. Eine flache elliptische Anordnung wurde ebenfalls getestet und verworfen, da sie eher zu rechteckigen Querschnitten führte. Das Verhältnis der beiden Halbachsen der „mandelförmigen“ Anordnung wird empirisch mit  $b : a = 3 : 2$  festgelegt ( $a$  vertikale,  $b$  horizontale „Halbachse“). Ein vertikaler Stab ( $\vartheta = 0^\circ$ ) kann problemlos durch kreisförmig angeordnete Linien aufgebaut werden. Das Verhältnis der Halbachsen ist hier  $1 : 1$ . Für den Wertebereich des Polarwinkels  $\vartheta$  zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  wird ein kontinuierlicher sinusförmiger Übergang gewählt. Liegt der Stab horizontal ( $\vartheta = 90^\circ$ ), ist das Verhältnis der Halbachsen, wie oben beschrieben,  $l_{x,y} : l_z = 2 : 3$ . Mit kleiner werdendem  $\vartheta$  werden die beiden Hilfskreise ineinander geschoben, das Verhältnis nähert sich  $1 : 1$ . Die Länge der großen Halbachse bleibt konstant, indem der Radius der Hilfskreise (grau)  $R_H$  entsprechend skaliert wird. Der Radius berechnet sich dann in Abhängigkeit des Polarwinkels  $\vartheta$  zu

$$R_H = b/2 \left( 1 + \frac{1}{1 - 2/3 \sin \vartheta} \right),$$

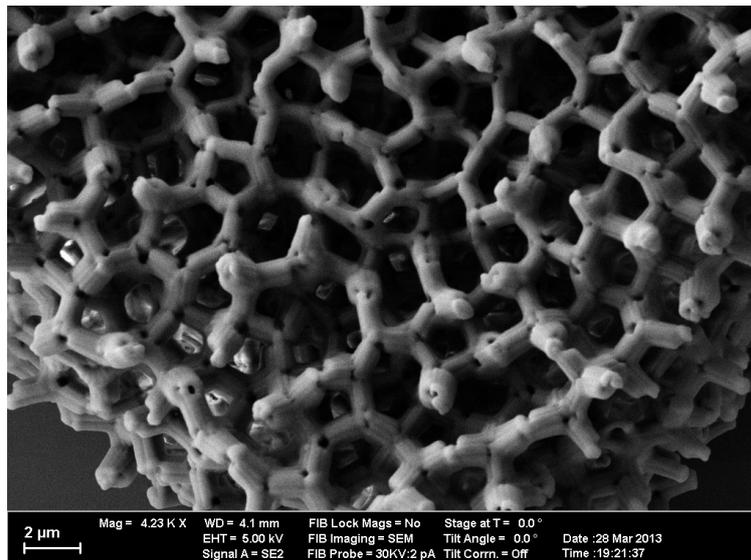
mit  $R_H = \frac{b^2 + a^2}{2a^2}$  und  $a = b(1 - 2/3 \sin \vartheta)$ .

Natürlich wird die „Mandel“ dann noch so im Raum gedreht, dass ihre Flächennormale mit ursprünglichen Zylinderachse übereinstimmt. Ein Stab wird durch drei Schichten mandelförmig angeordneter Linien aufgebaut, die das Zentrum des Stabes umhüllen. Die erste Schicht besteht aus neun,



**Abbildung 3.25:** Mandelförmige Anordnung der Hilfsstäbe in Abhängigkeit des Polarwinkels  $\vartheta$ . Links: Liegt der Stab senkrecht zur  $z$ -Achse ( $\vartheta = 90^\circ$ ), muss der Anisotropie des Fokus Rechnung getragen werden. Dies wird erreicht, indem die Hilfslinien auf zwei sich schneidenden Kreisen positioniert werden. Das Verhältnis der Halbachsen ist hier  $b : a = 3 : 2$ . Mitte: Hat der Stab einen Winkel von  $\vartheta = 45^\circ$ , nimmt das Verhältnis  $b : a$  sinusförmig mit dem Polarwinkel ab. Rechts: Im Fall eines parallel zur  $z$ -Achse ausgerichteten Stabes ( $\vartheta = 0^\circ$ ) ordnen sich die Hilfslinien (rot) kreisförmig an. Der Radius der sich schneidenden Hilfskreise muss so angepasst werden, dass ein konstanter Wert von  $b$  erhalten bleibt.

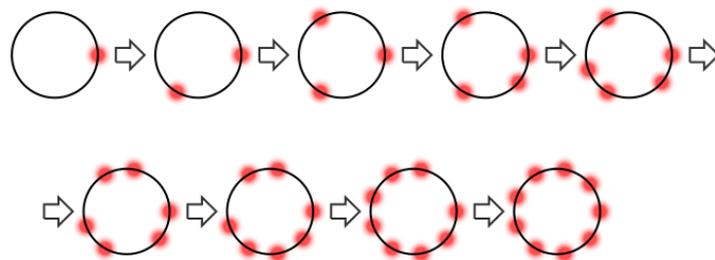
die zweite aus 18 und die dritte aus 27 Hilfslinien, unabhängig vom jeweiligen polaren Winkel des Stabes. Somit wird garantiert, dass das Innere der Stäbe ebenfalls polymerisiert ist. Aufgrund der größeren Abmessungen der Struktur und um große Datenmengen der ASCII-Dateien zu vermeiden, wird auf eine Korrektur des Versatzes und eine Anpassung der Laserleistung verzichtet. Stattdessen werden die Linien in abwechselnder Richtung geschrieben, sodass der Versatz ausgeglichen wird. Um Deformationen der Stäbe gering zu halten, werden die Hilfslinien nicht zusammenhängend nebeneinander geschrieben. Stattdessen werden zwei aufeinander folgende Linien jeweils um  $120^\circ$  versetzt geschrieben (Abbildung 3.27). Dadurch werden Verzerrungen besser in der Matrix verteilt. Wird darauf verzichtet und sukzessive im Kreis geschrieben, wird die entstehende Hülle auch im Kreis verzerrt. Damit werden die anfangs geschriebenen Linien von ihrer ursprünglichen Position fortgezogen. Folglich sind die anfänglich geschriebenen Linien nicht mehr mit den zuletzt geschriebenen verbunden und eine Lücke entsteht in der Hülle des Zylinders. Dies könnte einfach dadurch behoben werden, dass über einen Winkel von  $360^\circ$  hinaus weitere Linien geschrieben werden. Um aber Stress im Material durch Torsionen zu vermeiden wurde in der Folge jeweils um  $180^\circ$  verschoben geschrieben. Um eine höhere Schreibgeschwindigkeit von  $5 \mu\text{m}/\text{s}$  fahren zu können, wurden einander folgende Linien jeweils in umgekehrter Richtung geschrieben. So wird die Zeit minimiert, die die Motoren benötigen, um den Fokus an seinen Startpunkt zu fahren. Allerdings verstärken sich bei diesen Schreibgeschwindigkeiten die bereits erwähnten Verschiebungen massiv. Werden die Linien nun um  $180^\circ$  versetzt geschrieben, sind jedoch die beiden Hälften des Zylinders gegeneinander ver-



**Abbildung 3.26:** In IPG geschriebene Struktur des erweiterten Datensatzes. Die Hilfslinien wurden hier jeweils um  $180^\circ$  versetzt angeordnet, was zu einer Verschiebung der beiden Hälften eines Zylinders führt.

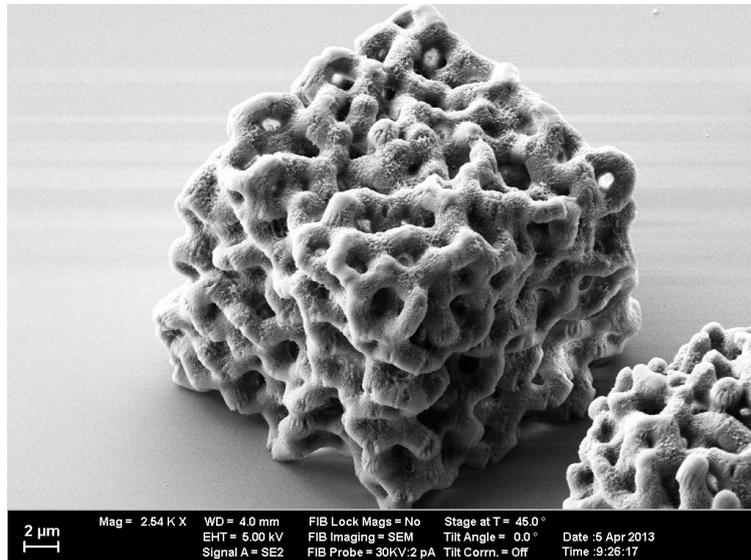
schofen, wie in Abbildung 3.26 zu sehen. Daher wurde die Versetzung von  $180^\circ$  auf  $120^\circ$  reduziert, sodass benachbarte Linien in entgegengesetzter Richtung geschrieben werden.

Abbildungen 3.28 und 3.29 zeigen die Umsetzung der aufbereiteten Daten. In Abbildung 3.28 ist ein dreifach expandierter Datensatz zu sehen. Die Struktur füllt einen Kubus von circa  $20\mu\text{m}$  Kantenlänge aus. Trotz des zu groß dimensionierten Durchmessers der Stäbe ist der kreisförmige Querschnitt der Stäbe gut sichtbar. Ebenfalls deutlich sichtbar sind auch unbeabsichtigte „Wucherungen“ des Photolacks in Form von ziehenden Fäden. Die Oberfläche der Stäbe ist im Vergleich zu Abbildung 3.29 sehr rau und körnig. Als mögliche Ursache kommen die Brechung und Abschwächung des Laserstrahls an bereits belichteten Volumina in Betracht. Wie auch die kleine Struktur



**Abbildung 3.27:** Schematische Darstellung der Abfolge eines Schreibprozesses im Falle der innersten Schale (neun Hilfslinien). Aufeinanderfolgende Linien werden um  $120^\circ$  versetzt, um Verzerrungen im Material und einem uneinheitlichen Zylindermantel vorzubeugen.

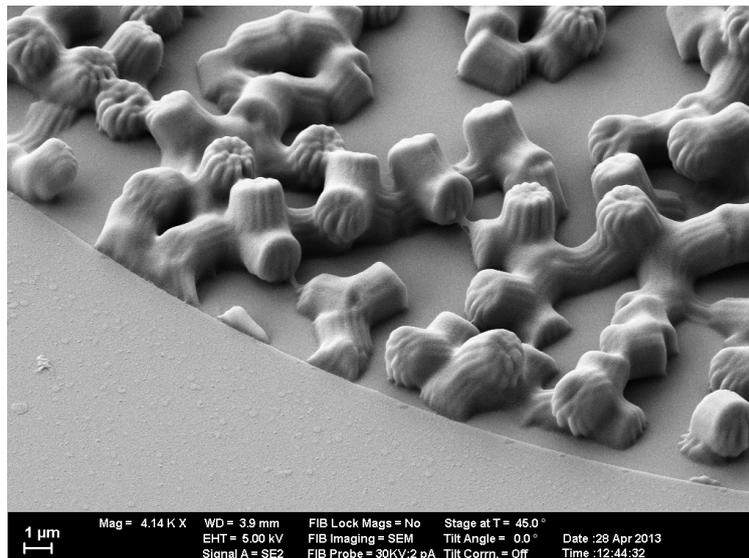
wird hier vom Substrat aus nach oben in  $z$ -Richtung geschrieben. Der Laserstrahl muss also mit fortschreitendem Schreibvorgang immer mehr Material durchdringen, das schon belichtet ist. An den Grenzflächen zwischen belichtetem und unbelichtetem Material tritt Beugung auf. Der Strahl ist schon vielfach gestreut, noch bevor er im ursprünglichen Fokus auftrifft.



**Abbildung 3.28:** Mithilfe der mandelförmigen Erweiterung von Hilfslinien geschriebene Strukturen. Zu sehen ist ein Einheitswürfel, bei dem die überstehenden Stäbe im Datensatz entfernt wurden, um ein Abknicken zu verhindern. Die Breite des Würfels beträgt circa  $21\ \mu\text{m}$ . Die Zeit, die benötigt wurde, um einen Würfel zu schreiben, betrug circa 24 Stunden.

Abbildung 3.29 zeigt einen weiteren Versuch, den dreifach expandierten Datensatz zu schreiben. Deutlich sichtbar ist die verbesserte Oberflächenqualität. Flache Stäbe fallen durch ihre geringe Rauigkeit und runden Querschnitt auf. Dagegen scheint die Anzahl der Hilfslinien in der äußeren Schale für stehende Stäbe noch zu gering zu sein. Unverkennbar ist hier die Form, die durch kreisförmig angeordnete Hilfslinien aufgebaut wird. Bei dieser Probe ist jedoch lediglich die unterste Schicht remanent. Weitere Schichten wurden aufgrund eines Fehlers der Steuerungssoftware in  $z$ -Richtung versetzt geschrieben. Die in Abschnitt 3.2 beschriebene Prozedur zum automatischen Finden der Grenzschicht zwischen Glas und Photolack sprang fälschlicherweise zur Grenzschicht zwischen Photolack und Luft. Als möglicher Auslöser für die Irritation des Autofokus-Systems kann eine aufgedampfte Aluminium-Schicht von circa  $100\ \text{nm}$  Dicke in Betracht gezogen werden (linke untere Bildhälfte in Abbildung 3.29). In diese Schicht wurde eine kreisrunde Aussparung von  $100\ \mu\text{m}$  Durchmesser geätzt<sup>4</sup>, welche als Lochblende dient. In den Bereich der Aussparung wurde dann die Struktur geschrieben, sodass bei Transmissionsmessungen ein möglichst großer Anteil des

<sup>4</sup>Die Aluminiumschicht wurde aufgebracht mithilfe eines Vakuum-Verdampfers (Balzers Baltec BAE-250). Als Photolack für den Ätzprozess wurde 950PMMA-A4 verwendet. Belichtet wurde die Schicht unter dem Elektronenmikroskop, wobei Kreise mit Durchmessern von  $25$ ,  $50$  und  $100\ \mu\text{m}$  geschrieben wurden. Die Elektronen durchbrechen die langen Ketten des Plexiglas, sodass die Ätze (Salpetersäure) hier wirksamer ist.



**Abbildung 3.29:** Mithilfe der mandelförmigen Erweiterung geschriebene Struktur, die für die Vermessung am Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer begonnen wurde. Im rechten, unteren Bildausschnitt ist der Rand einer Aluminiumschicht zu sehen, die als Lochblende fungieren sollte. Diese Schicht führt jedoch zu Irritationen und Fehlmessungen der Autofokus-Prozedur. Dadurch wurde nur eine Schicht am Glassubstrat geschrieben, während der Rest sich weiter oben im Substrat befand. Deutlich sichtbar sind jedoch die runden Querschnitte auch bei liegenden Zylindern.

Lichtes die Struktur passieren muss. Der Vorteil gegenüber einer aufgeklebten Lochblende, was auch getestet wurde, ist der, dass Struktur und Blende in einer Ebene liegen und so weniger Licht an der Struktur vorbeigeht, ohne sie zu durchdringen. Das aber ist der Fall, wenn eine aufgeklebte Lochblende verwendet wird. Um die Struktur nicht zu beschädigen, wird die Lochblende auf die der Struktur abgewandten Seite des Glasplättchens befestigt und so ausgerichtet, dass die Struktur in Draufsicht die Blende möglichst komplett abschattet. Nun können Struktur und Blende lateral zwar exakt übereinander liegen, axial sind sie aber noch um die Dicke des Glasplättchens von  $\approx 170 \mu\text{m}$  verschoben. Das ermöglicht es Licht, welches sich nicht axial ausbreitet, zwischen Lochblende und Struktur hindurch zu schlüpfen. Dies kann durch die in Aluminium geätzte Lochblende deutlich verringert werden. Ein bisher ungelöstes Problem stellt allerdings die zunehmende Abschattung des Schreibstrahles in Verbindung mit größeren Schreibhöhen dar, denn der Schreibvorgang kann erst nach dem Ätzprozess erfolgen, womit die Lochblende während des Schreibvorganges den Schreibblaser abschattet. Dies und die Tatsache, dass aufgrund der vergrößerten Struktur tiefer in den Lack geschrieben werden muss, erfordert höhere Laserleistungen als verfügbar, um im Lack noch Zwei-Photonen-Absorption zu erhalten.

### 3.3.4 Sortieralgorithmus für flüssigen Photolack

Wie auch beim festen Photolack ist die Reihenfolge, mit der die Stäbe geschrieben werden, beim flüssigen Pendant entscheidend. Während in den Strukturen Verzerrungen auftreten, wenn sie von einer festen Matrix umgeben sind, so fehlt bei einem flüssigen Lack die Matrix. Das verhindert zwar, dass Volumina im Augenblick der Belichtung Spannungen in das umgebende Material übertragen, führt aber im Gegenzug dazu, dass die Objekte absinken oder von Strömungen im Lack erfasst werden können. Daher ist für alle dreidimensionalen Objekte ein Fixpunkt nötig.

Im Allgemeinen wird das Glassubstrat hierfür verwendet, da die Haftung des polymerisierten Photolacks auf dem Glassubstrat so groß ist, dass die Strukturen selbst die Strömungen des Entwicklerbades schadlos überstehen. Für den Fall der photonischen Struktur bedeutet das, dass die ersten Stäbe an das Substrat geschrieben werden und dort befestigt sind. An den Enden der geschriebenen Stäbe können nun wiederum weitere Stäbe befestigt werden.

Wie in Abschnitt 3.3.2 erläutert bewirkt die Quervernetzung des Photolacks eine Zunahme der Dichte. Deutlich erkennbar ist dies auch am Absinken der Objekte kurz nach dem Belichtungsvorgang. Wird nun ein Anfangsstab am Substrat geschrieben und an diesem weitere Stäbe befestigt, könnte es aufgrund der höheren Dichte zu Verwindungen oder Biegungen kommen, wenn der Ast nicht abgestützt wird. Daher muss darauf geachtet werden, dass ein Ast aus mehreren Stäben so kurz wie möglich geschrieben wird. Jeder Punkt des Musters ist mit vier nächsten Nachbarn verbunden. Für das Finden eines geschlossenen Pfades ist das hilfreich. Von einem Punkt aus kann ein geschlossener Pfad geschrieben werden, der wieder zum Ausgangspunkt zurückführt. Diesen Weg mit möglichst wenigen Schritten, also Stäben, zu finden ist ein Problem, das gut vom Computer gelöst werden kann.

Hierbei bietet C++ sowohl die gestalterische Freiheit, die die Einführung von Objektklassen mit individuellen Eigenschaften erlaubt, als auch die numerische Leistung, die Aufgabe in einer angemessenen Zeit zu lösen, was Skriptsprachen in der Form nicht leisten können. Allerdings verlangen die Flexibilität und die Geschwindigkeitsvorteile ein erhöhtes Maß an Umsicht bei der Gestaltung des Programmcodes. So wurden für die vorliegende Aufgabe knapp 1900 Zeilen geschrieben. Dabei muss darauf hingewiesen werden, dass ein Teil des Codes der Speicherverwaltung gewidmet ist. Erst das ermöglicht es, verkettete Listen beispielsweise von Knotenpunkten zu erstellen, die flexibel behandelt werden können. Im Folgenden soll eine Übersicht über die Arbeitsweise des Programmes gegeben werden.

Die Daten der Kollaborationspartner umfassen zwei Dateien von je 4000 Zeilen, jeweils eine für Anfangs- und Endpunkt eines Stabes. In den zwei Listen tauchen jedoch alle Stäbe doppelt auf, das heißt es existieren Einträge von Punkt *A* nach Punkt *B* und umgekehrt. Zu je einem Knoten existieren damit acht Einträge, die die Verbindungen zu seinen vier nächsten Nachbarn darstellen.

Da jeder Stab nur einmal belichtet werden soll, müssen am Ende doppelte Einträge gelöscht werden. Anstatt jeden Stab einzeln zu behandeln, obwohl einige den gleichen Ausgangspunkt haben, wird eine Klasse `Node` eingeführt, die jeweils einen Knoten im Raum repräsentiert. Die Klasse `Node` enthält neben den typischen Attributen einer Listenklasse, wie Zeiger auf das nächste und vorherige Element, die Koordinaten des Knotens sowie vier weitere Zeiger. Diese zeigen auf die Knoten, die die vier nächsten Nachbarn darstellen. Sämtliche in den Dateien der Stäbe vorkommenden Koordinaten werden in eine Liste von Knoten übernommen, wobei doppelte Einträge ausgeschlossen werden. Die Struktur der Knotenklasse macht es nun einfacher möglichst kurze Pfade zu suchen.

Beginnend mit dem Knoten, der der Ebene  $z = 0$  und dem Mittelpunkt der Struktur in  $x$ - und  $y$ -Richtung am nächsten liegt, wird ein nächster Nachbar ausgewählt und überprüft, ob er mit dem Ausgangspunkt übereinstimmt. Ist das nicht der Fall, ruft sich die Funktion rekursiv selbst auf, es wird ein dritter Knoten ausgewählt. Diese Prozedur wird wiederholt bis entweder der Ausgangspunkt erreicht ist, oder die Pfadlänge bis auf sechs Verbindungen angewachsen ist. Ist auch beim sechsten Knoten keine Übereinstimmung mit dem Anfangsknoten feststellbar, geht man den Pfad eine Verbindung zurück und überprüft die anderen nächsten Nachbarn des fünften Knotens. Ist die Suche auch hier nicht erfolgreich, wird auf den vierten zurückgegangen und dessen Nachbarn wiederum bis zur Pfadlänge sechs durchsucht. So werden sukzessive alle Möglichkeiten an den Ausgangspunkt zurückzugelangen ausprobiert, bis ein Pfad gefunden ist. Dabei müssen die Verbindungen, die man schon entlanggegangen ist, ausgeschaltet werden, da sie für einen Rückweg nicht mehr in Betracht kommen. Während des Suchvorgangs werden die Knoten in einer temporären Liste gespeichert. Das „Rückwärtsgehen“ im Pfad wird realisiert durch das Löschen des letzten Knotens im durchsuchten Pfad. Hier ist die dynamische Speicherverwaltung von enormem Nutzen. Das Objekt kann kopiert, aber auch leicht wieder aus dem Speicher entfernt werden. Auch der weitere Programmablauf profitiert von der Möglichkeit gezielt Objekte aus einer Liste löschen zu können, ohne die Struktur der Liste zu zerstören.

Der gefundene Pfad wird sodann aus der temporären Liste in eine neu angelegte Liste übertragen, die am Ende den kompletten und sortierten Datensatz aufnimmt, und die temporäre Liste wird wieder gelöscht. Gleichzeitig werden die im Suchverfahren ausgeschalteten Verbindungen in der unsortierten Liste gelöscht. Der nächste Suchschritt wird von einer fast identischen rekursiven Funktion ausgeführt. Sie sucht nun nicht mehr nach dem Ausgangspunkt. Stattdessen werden ihr mehrere Ziele angeboten, bei denen der Pfad enden kann. Da nun schon geschriebene Struktur vorhanden ist, kann der neue Pfad an das schon bestehende anknüpfen. Das heißt, dass zu jedem Endpunkt überprüft wird, ob er mit einem Punkt übereinstimmt, der schon in die sortierte Liste übernommen wurde. Die Länge der Pfade ist anfangs auf zwei Verbindungslängen begrenzt. Innerhalb dieses Radius wird erst einmal alles durchsucht. Findet der Algorithmus keinen Pfad, wird die maximal erlaubte Länge auf drei Verbindungslängen angehoben. Es wird also von einem

Ausgangspunkt kommend ein Pfad zurück zur Struktur in drei Schritten gesucht. Wird auch dann nichts gefunden, erhöht sich die Toleranz wieder, und so fort. Für jeden neuen Pfad wird die maximale Länge wieder auf zwei Verbindungen zurückgesetzt. Dieses Vorgehen garantiert, dass in jeder Suchschleife der kürzeste Pfad gefunden wird.

Die Startpunkte der Suchpfade werden dabei nach zwei Kriterien ausgesucht. Einmal nach der Entfernung zum ersten Startpunkt. Das sichert, dass kugelförmig nach außen sortiert wird, was sich im Hinblick auf eventuell auftretende Verzerrungen als günstig erwiesen hat. Zum Zweiten sollte der aktuelle Startpunkt nicht so weit entfernt vom zuletzt geschriebenen Pfad liegen, um größere Strecken zu vermeiden. Hier wird ein Radius von  $r = 3 \mu\text{m}$  gewählt. Sind jedoch gegen Ende der Sortierung nur noch wenige Knoten in der unsortierten Liste vorhanden, sind auch deren Abstände größer, da vom Mittelpunkt nach außen sortiert wurde. Wird in diesen Fällen im Radius  $r$  kein valider Anfangsknoten gefunden, wird nach dem kleinsten Abstand gesucht.

Aufgrund der Tatsache, dass der Algorithmus immer geschlossene Pfade sucht, dürfen keine Knoten vorkommen, die nur eine Verbindung besitzen. Im ursprünglichen Datensatz kommen an den Außenflächen aber durchaus Knoten vor, die mit nur einem weiteren Knoten verbunden sind. Diese einzelnen Knoten werden gelöscht, auch im Hinblick auf die mechanische Stabilität der Struktur. Stäbe, die nur mit einem Ende verbunden sind, können während des Trocknens weitaus einfacher von der Oberflächenspannung des verdunstenden Lösungsmittels verbogen werden.

## 4 Optische Charakterisierung der Proben

Um die lokale Zustandsdichte innerhalb einer photonischen Struktur messen zu können, wird in den meisten Fällen das transmittive und reflektive Verhalten der Struktur gemessen. Die Wellenlängen zu den Zuständen, die in der Struktur nicht oder nur in verringerter Zahl existieren können, werden am Eindringen in die Struktur behindert und somit verstärkt reflektiert. Gleichzeitig ist der transmittierte Anteil dieses Spektrum unterdrückt oder zumindest gedämpft. Zur Messung wird ein Lichtstrahl hoher spektraler Breite auf die Struktur gerichtet und vor beziehungsweise hinter der Struktur mit einem Detektor aufgefangen. Das Spektrum der Quelle sollte dabei den Bereich abdecken, in dem eine Lücke erwartet wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden lediglich Transmissionseigenschaften untersucht, weshalb auf einen möglichen Aufbau, der Reflektionseigenschaften untersucht, nicht eingegangen wird.

Das transmittive Verhalten der photonischen Struktur kann durch einen Vergleich von transmittiertem Anteil und Referenzspektrum bestimmt werden. Das Referenzspektrum wurde in diesem Fall immer mit einem Deckgläschen aufgenommen. Zusätzlich befand sich jeweils eine circa  $4\ \mu\text{m}$  dicke Schicht aus polymerisiertem Photolack auf der Oberfläche des Deckgläschens. Der transmittierte Anteil wird auf das Referenzspektrum geteilt. Dadurch kürzen sich die Absorptionsbanden des Glases und des Photolacks heraus. Das heißt jedoch auch, dass bei Quellen ohne zeitlich konstantem Spektrum zu jedem Transmissionsspektrum zur Zeit der Messung auch das Referenzspektrum bekannt sein muss.

Als sehr breitbandige und leicht erhältliche Quellen haben sich thermische Strahler bewährt. Ein großer Vorteil von Halogenlampen ist die geringe zeitliche Fluktuation des Spektrums und eine hohe spektrale Breite, die sich bis ins Infrarote zu Wellenlängen von  $5\ \mu\text{m}$  erstreckt. Da die Glühwendel eine nicht zu vernachlässigende räumliche Ausdehnung besitzt, wird eine exakte Fokussierung des emittierten Strahls erschwert und ist nur mit Optiken mit großer numerischer Apertur möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Aufbauten getestet. Als Quellen kamen sowohl thermische Strahler als auch ein sogenannter „Weißlichtlaser“, ein „super-continuum-laser“, zum Einsatz. Letzterer Aufbau wurde mehrmals verändert. Dennoch waren mit keinem der Aufbauten verlässliche Daten zu erhalten. Daher wird im Folgenden auf die jeweiligen Probleme eingegangen und eventuelle Lösungen diskutiert.

## 4.1 Messaufbau FTIR

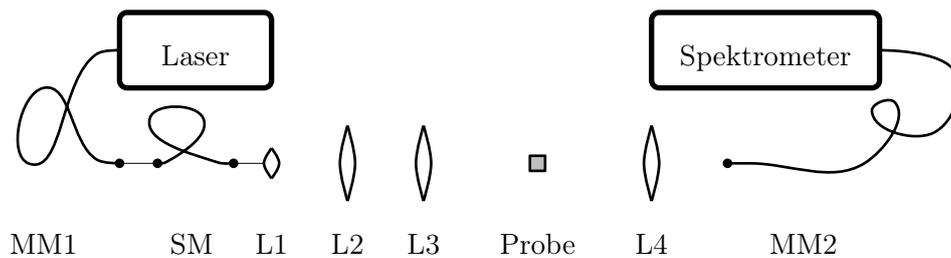
Hier wurde auf ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer der Firma *Bruker* (Modell: Vertex 70) zurückgegriffen. Der Aufbau verwendet als Quelle eine circa 3 cm lange Glühwendel. Ein Michelson-Interferometer ändert durch das Verfahren eines Spiegels die Interferenzbedingung der überlagerten Wellen und macht somit die Selektion einzelner Wellenlängen möglich. Während der Spiegel des Interferometers verfahren wird, wird die am InGaAs-Detektor gemessene Intensität integriert. Eine Fouriertransformation des integrierten Spektrums, die das Gerät selbstständig durchführt, liefert das eigentliche Spektrum mit der Intensität über der Wellenzahl. Der im Bereich des nahen Infraroten sensible Halbleiterdetektor befindet sich in einem thermisch gut isolierten Behälter. Dieser kann optional mit flüssigem Stickstoff befüllt werden, wodurch der Detektor gekühlt wird. Dies hat eine Verbesserung des Verhältnisses von Signal zu Rauschen zur Folge, da der Dunkelstrom des Detektors reduziert werden kann. Zusätzlich besteht die Möglichkeit zwei Linsen der Brennweite 10 cm vor und hinter der Probe in den Strahlengang zu bringen, wodurch der Strahl auf die Probe fokussiert wird.

## 4.2 Messaufbau Weißlichtlaser

Als Quelle kommt hier ein „super-continuum-laser“ (Modell: SuperK Compact, Hersteller: *Koheras GmbH*) zum Einsatz. Dieser gepulste Laser nutzt die Nichtlinearitäten der Licht-Materie Kopplung, um ein kontinuierliches Spektrum von Wellenlängen zwischen 500 und 2400 nm zu erzeugen. Um eine möglichst gaußförmige Mode zu erhalten, wurde der Strahl in eine Singlemode-Faser eingekoppelt. Dies verbessert das Verhalten des Strahls beim Passieren von Linsen, da die Gaußform unter der Fouriertransformation der Linsen invariant bleibt.

Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Aufbau. Der Strahl wird aus der Singlemode-Faser ausgekoppelt und trifft auf ein Teleskop, welches der Strahlaufweitung dient. Es besteht aus den Linsen L1 ( $f = 8$  mm) und L2 ( $f = 75$  mm). Der nachfolgend wieder kollimierte Strahl wird erneut durch eine Linse (L3,  $f = 50$  mm) auf die Probe fokussiert. Der Durchmesser des Fokus wurde mithilfe einer Rasierklinge, montiert auf einem Mikrometertischchen, zu circa  $30 \mu\text{m}$  bestimmt. Dadurch wird erreicht, dass ein möglichst großer Teil des Strahles die Probe trifft. Die Probe wird zu Messungen ebenfalls auf ein Verschiebetischchen montiert. Das erlaubt die Mikrometer genaue Positionierung sowohl in der lateralen Ebene als auch in axialer Richtung. Die letzte Linse (L4,  $f = 40$  mm) fokussiert auf das Endstück einer Multimode-Faser, die an den Detektor angeschlossen ist.

Als Detektor kam ein Weißlichtinterferometer (Modell: *SM302-EX*, Hersteller: *Spectral Products*) mit InGaAs-Liniendetektor mit 256 Pixeln zum Einsatz. Dem Liniendetektor ist ein Gitter vorangestellt. Dieses beugt die spektralen Bestandteile, sodass an unterschiedlichen Stellen des Liniendetek-



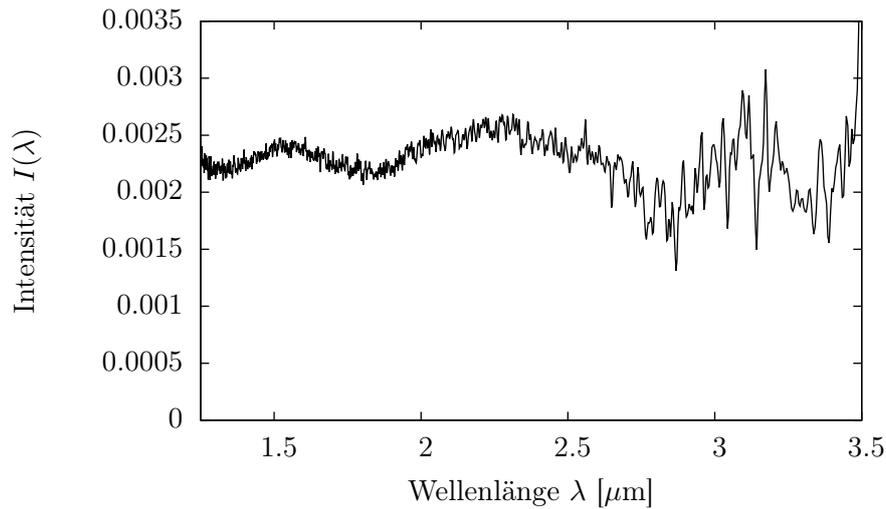
**Abbildung 4.1:** Der Aufbau verwendet einen „super-continuum-laser“ (Laser) als Quelle und ein InGaAs-Spektrometer (Spektrometer) als Detektor. Die Quelle koppelt in eine Multimode-Faser (MM1). Der austretende Strahl wird wiederum in eine Singlemode-Faser (SM) eingekoppelt. Nachfolgend passiert der Strahl ein Teleskop, bestehend aus den Linsen L1 ( $f_{L1} = 8\text{ mm}$ ) und L2 ( $f_{L2} = 75\text{ mm}$ ). Linse L3 ( $f_{L3} = 50\text{ mm}$ ) fokussiert den kollimierten Strahl auf die Probe. Diese ist auf einem Verschiebetischchen montiert. Linse L4 ( $f_{L4} = 40\text{ mm}$ ) fokussiert den divergen-ten Strahl auf das Endstück einer Multimode-Faser (MM2), die den Strahl zum Spektrometer leitet.

tors unterschiedliche Wellenlängen aufgefangen werden. So kann jedem Pixel der jeweilige Bereich von Wellenlängen zugeordnet werden. Um ein gutes Verhältnis von Signal zu Rauschen zu erhalten, ist der Liniendetektor thermoelektrisch gekühlt. Der Liniendetektor ist im spektralen Bereich von  $0.9$  bis  $2.55\ \mu\text{m}$  empfindlich. Für die Messungen stand ein LabView-Programm zur Verfügung, das eine Echtzeit-Darstellung des detektierten Spektrums ermöglichte.

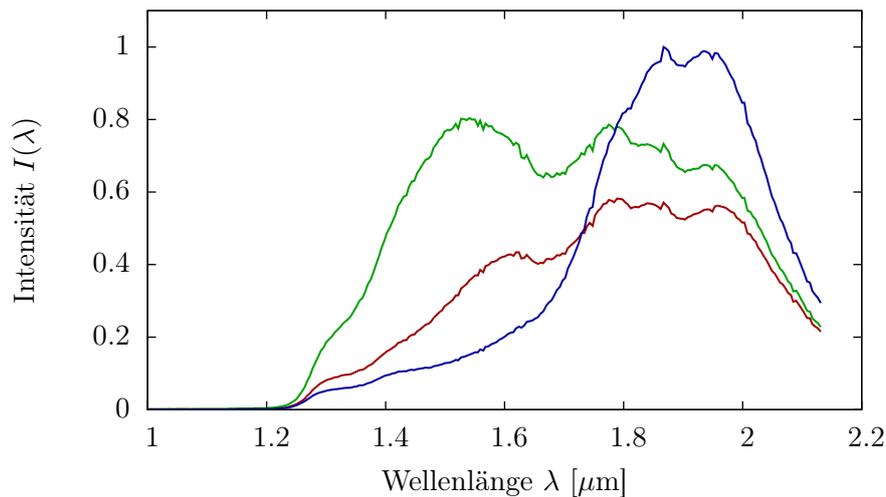
### 4.3 Messungen der Transmissionseigenschaften

Die erhaltenen Messdaten und Spektren sind entweder nicht aussagekräftig, oder nicht reproduzierbar. Das liegt bei beiden Messaufbauten an individuellen Problemen, die im Folgenden dargestellt werden. Abbildung 4.2 zeigt ein Transmissionsspektrum, das mithilfe des Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers aufgenommen wurde. Bei dieser Messung wurden obengenannte Linsen verwendet, um den Strahl auf die Probe zu fokussieren. Trotz der Fokussierung ist kein Strahldurchmesser von unter ca.  $3\text{ mm}$  erzielbar. Um möglichst wenig Streulicht aufzufangen, das nicht die Probe passiert hat, wurde auf die Unterseite der Probe eine Lochblende mit Durchmesser  $50\ \mu\text{m}$  befestigt. Die Probe besteht aus einem Rechteck der Größe  $40 \times 50\ \mu\text{m}^2$ . Das Verhältnis von der Fläche des Pinholes zum Strahlquerschnitt macht sich im starken Rauschen und der niedrigen relativen Intensität deutlich bemerkbar. Dennoch ist in zwei Bereichen eine Absenkungen der Transmittivität bei den Wellenlängen  $\lambda \approx 1.3\ \mu\text{m}$  und  $\lambda \approx 1.8\ \mu\text{m}$  zu sehen, deren Ursprung jedoch unklar ist.

Auf der Suche nach einer Quelle, deren Moden besser zu fokussieren sind, schien daher der Einsatz eines „Weißlichtlasers“ vielversprechend. Daher und aus Gründen der erschwerten Herstellung von Proben mit aufgedampfter Lochblende (Abschnitt 3.3.3) wurden Messungen am FTIR nicht weiter-

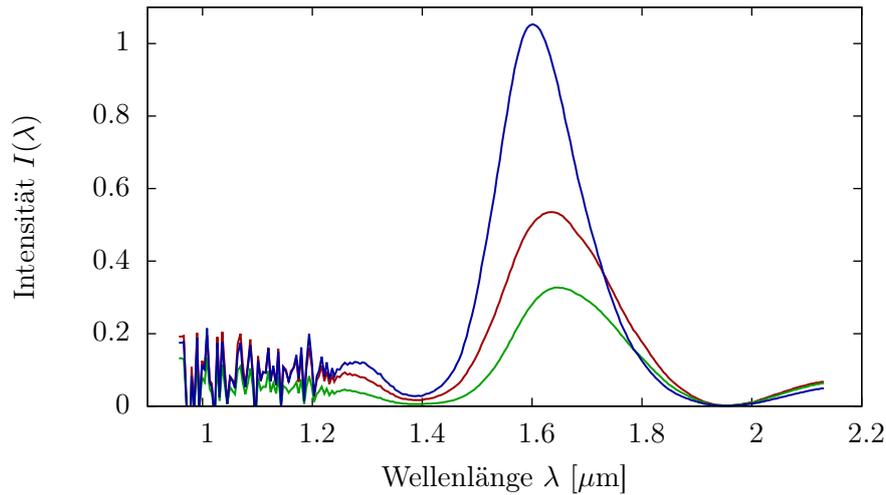


**Abbildung 4.2:** Mithilfe des Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers aufgenommenes Transmissionspektrum dividiert durch ein Referenzspektrum mit unstrukturierter IPG-Schicht. Die Intensitäten um den Promillebereich, verursacht durch eine Lochblende von  $50\ \mu\text{m}$  Durchmesser und das starke Rauschen, lassen keine Aussage über die transmittiven Eigenschaften der Probe zu.



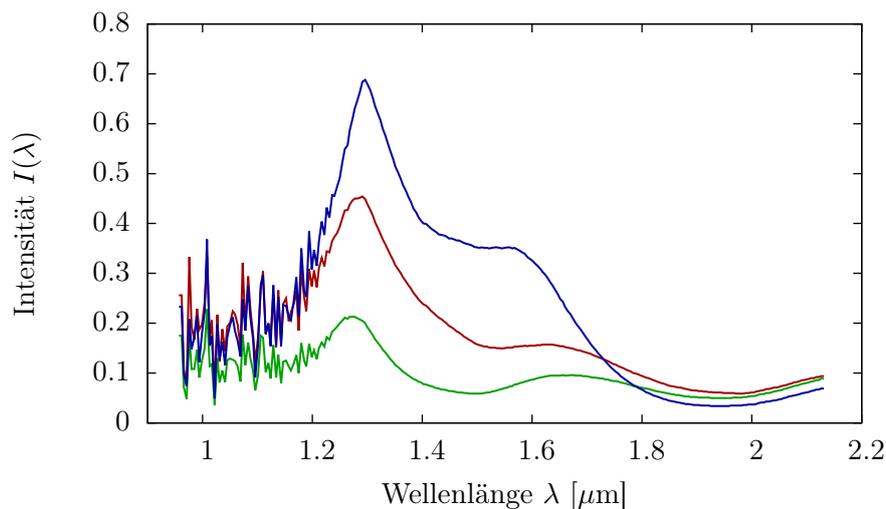
**Abbildung 4.3:** Pure Referenzspektren des Lasers. Spektren wurden jeweils mit veränderter Position von MM2 gemessen. Die Drift in den Spektren deutet auf eine inhomogene spektrale Verteilung im Raum hin. Das Spektrum ist dabei kontinuierlich im Wellenlängenbereich von  $1.2$  bis über  $2.4\ \mu\text{m}$ . Das Spektrometer lässt jedoch nur eine Aufnahme bis zu  $\lambda = 2.13\ \mu\text{m}$  zu.

geführt. Wie schon erwähnt, lässt sich der Strahl dieser Quelle auf einen Strahldurchmesser von circa  $30\ \mu\text{m}$  fokussieren. Abbildung 4.3 zeigt drei verschiedene Spektren des puren Lasers ohne Probe. Zwischen den Aufnahmen wurden die Position und der Winkel der auffangenden Multimode-Faser (MM2, siehe Abbildung 4.1) geringfügig variiert. Deutlich zu sehen ist die spektrale Drift. Während manche Bereiche an Intensität verlieren, nimmt an anderen Stellen die Intensität zu. Der Grund



**Abbildung 4.4:** Probe 1 dividiert durch drei Referenzspektren. Die Änderungen des Referenzspektrums kamen durch geringfügige Variation der Einkopplung an MM2 zustande. Deutlich sichtbar ist die starke Drift im Spektrum, was auf eine inhomogene spektrale Verteilung im Raum hindeutet.

hierfür liegt in der inhomogenen räumlichen Verteilung der spektralen Bereiche. Möglicherweise wird dies dadurch verursacht, dass nur ein kleiner Teil der Wellenlängen wirklich zum Kern der Singlemode-Faser passt. Die lässt für das kontinuierliche Spektrum keine ideale  $TEM_{00}$ -Mode zu, was sich wiederum beim Passieren von Linsen negativ bemerkbar macht. Die Folge ist, dass jeweils nur ein Teil des Spektrums in das Endstück der Multimode-Faser (MM2) einkoppelt und dort detektiert wird. Eine leichte Verbesserung ist durch die Variation der Einkoppelung des Strahles in die Singlemode-Faser (SM) beobachtbar. Diese Optimierung erfolgte vor jeder Messung, da der Laser kein stabiles Spektrum erzeugt. Intensitätsschwankungen von bis zu 30% im Zeitraum von mehre-

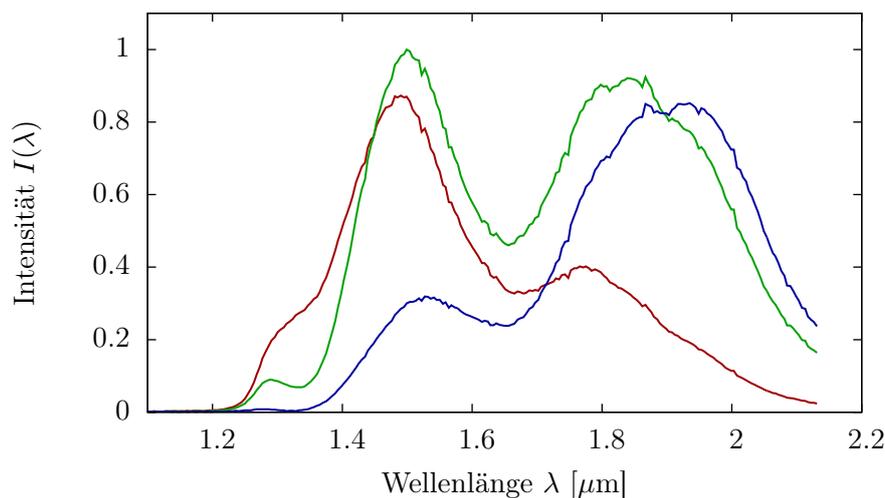


**Abbildung 4.5:** Probe 1 dividiert durch Referenzspektren. Hier wurde genauso verfahren wie bei der Messung, die in Abbildung 4.4 zu sehen ist, mit deutlich veränderter Position des Faserendes von MM2.

ren Sekunden bis Minuten verlangen nach kurzen Messzeiten und der raschen zeitlichen Abfolge der Messungen von Transmissions- und Referenzspektrum.

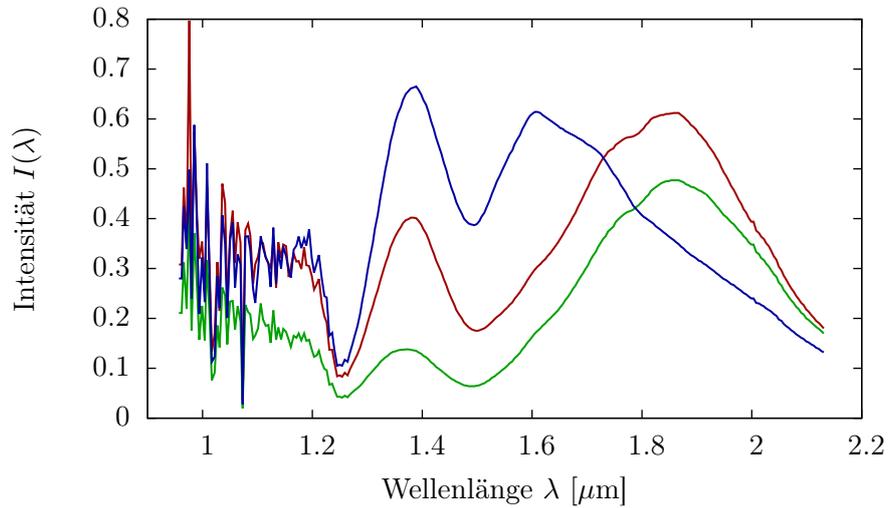
Mit dem beschriebenen Aufbau wurden zwei Proben vermessen, von denen eine Bandlücke bei 1550 nm erwartet wird. Die erste (Probe 1) wurde auch für Messungen am FTIR verwendet. Die zweite Probe ist kreisförmig mit einem Durchmesser von 50  $\mu\text{m}$ . Um die Probe herum ist Aluminium auf das Glassubstrat gedampft und fungiert ebenfalls als Lochblende. Da das Emissionsspektrum des Lasers nicht über eine Wellenlänge von circa 2.5  $\mu\text{m}$  hinausgeht, wurde auf eine Messung der vergrößerten Struktur in diesem Aufbau verzichtet.

In den Abbildungen 4.4 und 4.5 ist ein auf unterschiedliche Referenzspektren normiertes Transmissionsspektrum der Probe Nr.1 mit aufgeklebter Lochblende zu sehen. Die unterschiedlichen Referenzspektren kamen durch Variation der Einkoppelung in MM2 zustande. Die beiden Messungen unterscheiden sich in der Position der Probe, da diese beim Probentausch nicht exakt reproduzierbar war. In beiden Plots ist ein deutliches Absinken der Transmission bei  $\lambda \approx 1.9 \mu\text{m}$  erkennbar. Ein weiteres ausgeprägtes Minimum findet sich in Abbildung 4.4 bei einer Wellenlänge von circa 1.5  $\mu\text{m}$ . Dieses ist in Abbildung 4.5 jedoch bestenfalls als Sattelpunkt erkennbar. Des Weiteren ist in Abbildung 4.4 ein deutliches Maximum der Transmission im Wellenlängenbereich um  $\lambda \approx 1.6 \mu\text{m}$  zu sehen. In einem Fall übersteigt die Intensität des transmittierten Strahls die der Referenzmessung. Dabei kann die Intensitätsschwankung des Lasers ein Grund hierfür sein. Möglicherweise wurden aber auch Anteile des Spektrums, die in der Referenzmessung den Detektor nicht erreicht haben, durch die Streuung der Probe so abgelenkt, dass sie wieder in MM2 einkoppeln. Auch so könnten die relativen Intensitäten von über 1 im Plot von Abbildung 4.4 erklärt werden.

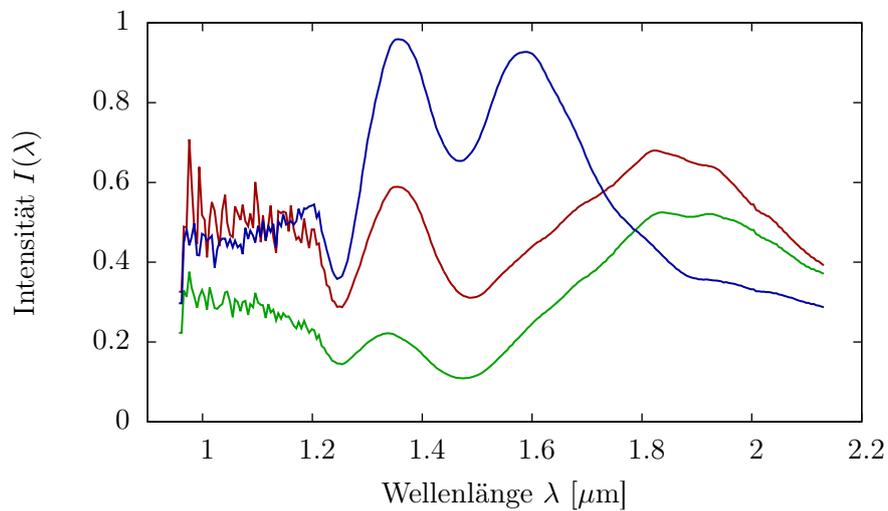


**Abbildung 4.6:** Reines Transmissionsspektrum von Probe 2. Deutlich erkennbar hier ebenfalls die starke Drift. Die Probe wurde hierbei geringfügig lateral im Strahl verschoben. Dadurch wurden Teile des Spektrums aus dem Strahl herausgebrochen, andere kommen hinzu. Die Intensität wurde auf das Maximum normiert.

In Abbildung 4.6 sind unnormierte Transmissionsspektren von Probe 2 zu sehen. Die Probe wurde hier im Fokus des Laserstrahls positioniert wie in Abbildung 4.1 dargestellt. Dies wird sichergestellt, indem die Probe solange axial im Strahl verfahren wird, bis ein Beugungsbild zu sehen ist. Zwischen der Aufnahme der Spektren erfolgt eine laterale Verschiebung der Probe. Auch hier ist eine deutliche Drift der Spektren zu sehen. Als Erklärung dafür kann ebenfalls eine inhomogene räumliche Verteilung des Spektrums im Fokus dienen.

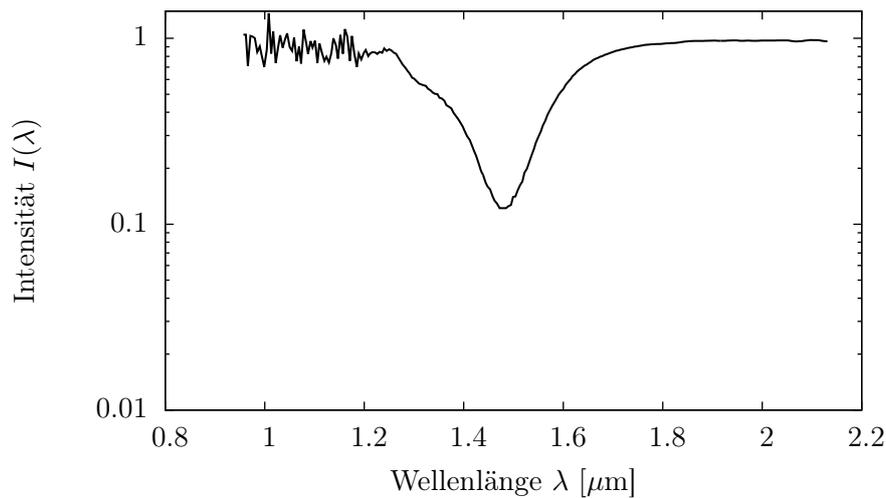


**Abbildung 4.7:** Probe 2 an drei verschiedenen Positionen dividiert durch ein Referenzspektrum. Lokale Minima sind erkennbar um  $1.25 \mu\text{m}$  und knapp unter  $1.5 \mu\text{m}$ .



**Abbildung 4.8:** Probe 2 an drei verschiedenen Positionen dividiert durch ein Referenzspektrum. Lokale Minima sind ähnlich denen in Abbildung 4.7 erkennbar um  $1.25 \mu\text{m}$  und knapp unter  $1.5 \mu\text{m}$ .

Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen die Transmissionsspektren von Probe 2, die auf nur ein Referenzspektrum normiert wurden. Variiert wurde in diesen beiden Messungen die Position der Probe im Strahl. Innerhalb einer Messung wurde die laterale Position der Probe im Strahl verändert. Der Unterschied zwischen beiden Messungen ist die axiale Positionierung. Wie schon erwähnt ließ die Probenhalterung keine exakt reproduzierbare Positionierung zu. So sollte getestet werden, ob Minima trotz der Drift erhalten bleiben. Tatsächlich zeigen beide Messungen Minima und Maxima an vergleichbaren Stellen. Die Lage eines der beiden Minima stimmt recht gut mit der Lage der unterdrückten Zustandsdichte von 1550 nm überein, schwankt aber von Messung zu Messung.



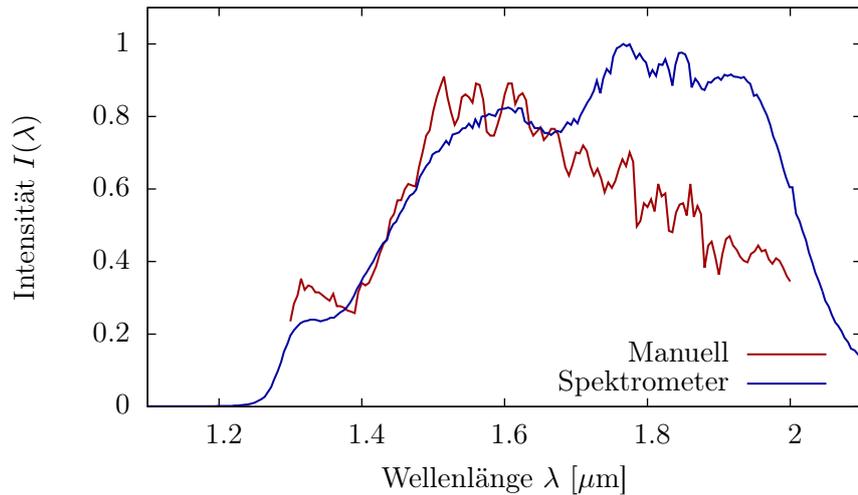
**Abbildung 4.9:** Probe 2 dividiert durch Referenzspektren und IPG-Schicht.

Abbildung 4.9 hingegen zeigt ein Transmissionsspektrum wie es zu erwarten wäre und stellt eher einen Zufallsfund dar. Im Vergleich mit obigen Messungen zeigt sich zwar eine Überschneidung des Minimums bei 1480 nm, andere Minima und Maxima fehlen aber. Dies legt den Verdacht nahe, dass das erste Minimum in den Abbildungen 4.7 und 4.8 seinen Ursprung nicht unbedingt dem reflektiven Verhalten der Probe zu verdanken hat. Jedenfalls ist ein Artefakt wie das inhomogen verteilte Spektrum als Ursache nicht unwahrscheinlich. Möglicherweise wurde in dieser Messung jedoch die Probe so getroffen, dass es zu keinen Ablenkungen des restlichen Strahles kam. Die Transmission im Minimum beträgt noch 12.2% der Referenzwertes. Zu kleinen Wellenlängen hin steigt die Intensität auf circa 85 % bei einer Wellenlänge von 1250 nm. Im langwelligeren Bereich steigt sie auf circa 85 % bei 1703 nm, beziehungsweise auf ungefähr 97 % im Bereich von 1870 bis 2115 nm.

Um die Sensibilität des Detektors auf kleine Änderungen im Strahlengang zu reduzieren, wurde der Aufbau abgeändert. Anstelle des Spektrometers wurde als Detektor eine ungekühlte InGaAs-Photodiode verwendet. Um Wellenlängen selektieren zu können, wurde in den Strahlengang noch

ein Monochromator (Hersteller: *Princeton Instruments*, Modell SP2150i) eingebracht. Das starke Rauschen des Signals machte eine gründliche Messung jedoch überflüssig.

Der Monochromator wurde im Folgenden dazu verwendet die spektralen Intensitäten manuell zu ermitteln. Da für den Monochromator keine Treibersoftware zur Verfügung stand, wurde die jeweilige Wellenlänge manuell angefahren und eine integrierte Intensität abgelesen und notiert. Abbildung 4.10 zeigt den Vergleich zwischen manuell und automatisch aufgenommenem Spektrum. Durch die große zeitliche Schwankung sind die beiden Spektren stark unterschiedlich.



**Abbildung 4.10:** Manuell gemessenes Spektrum im Vergleich zu dem am Spektrometer aufgenommenen.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Herkunft und das grundsätzliche Interesse an amorphen photonischen Strukturen diskutiert, das Herstellungsverfahren beleuchtet und auf Methoden zur Vermessung der lokalen Zustandsdichte eingegangen. Besonders im Bereich der Telekommunikation und der Datenverarbeitung würde die Verfügbarkeit von photonischen Strukturen mit isotroper Bandlücke technische Fortschritte ermöglichen. Sowohl theoretische Arbeiten als auch Vergleiche mit natürlich vorkommenden photonischen Systemen halfen in der Vergangenheit bei der Optimierung des Designs solcher Strukturen. Die Mechanismen, die zur Bildung einer photonischen Bandlücke führen, sind nach wie vor nicht restlos verstanden. Bisher geht man davon aus, dass sowohl kohärente Streuung als auch Mie-Resonanzen für die Unterdrückung der lokalen Zustandsdichte verantwortlich gemacht werden können.

Obwohl für Wellenlängen im Mikrometerbereich schon gezeigt, steht die Herstellung dreidimensionaler amorpher photonischer Strukturen mit einer Bandlücke im nahen Infraroten noch aus. Das in dieser Arbeit vorgestellte Herstellungsverfahren mittels 3D-Lithographie ist sehr vielseitig und flexibel, stößt im Hinblick auf Auflösung und Dauer des Schreibprozesses aber an seine Grenzen. Es gibt jedoch vielversprechende Ansätze das Auflösungsvermögen in der 3D-Lithographie weiter zu verbessern. Dabei wird das Hauptaugenmerk sowohl auf eine Verkleinerung des fokalen Bereichs als auch auf eine effektive Einschränkung der Polymerisation auf den fokalen Bereich selbst gerichtet. Eine Verbesserung des Aspektverhältnisses des Fokus könnte durch angepasste Filter, „spatial-light-modulator“ und speziell gefertigte Linsen [64, 65] erreicht werden. Techniken, die in der „stimulated-emission-depletion“-Mikroskopie (STED) verwendet werden, erlauben gar eine beliebige Formung des fokalen Volumens [66]. Hier werden Fluoreszenzfarbstoffe dazu benutzt, den Bereich des mit angeregten Molekülen gefüllten Volumens zu verkleinern. Dazu wird neben dem anregenden, normal fokussierten Licht ein zweiter Strahl mit ringförmigem Fokus auf einen Punkt gerichtet. Die Wellenlänge des zweiten Strahls entspricht dabei in etwa der Energie eines Übergangs im Fluoreszenzmolekül, der weit weniger wahrscheinlich ist als der eigentliche Fluoreszenzübergang. Dadurch werden die Moleküle in diesem „Ausschaltestrahl“ zur Emission von Strahlung angeregt, deren Wellenlänge mit der des Ausschaltestrahls übereinstimmt und damit von der eines spontan emittierenden Moleküls verschieden ist. Der Fokus des Ausschaltestrahls wird wie ein Torus so um den des Anregungsstrahls herumgelegt, dass nur in einem kleinen Bereich die Fluoreszenzmolekü-

le im angeregten Zustand verbleiben. Dieser Bereich kann nun spontan emittieren und Licht einer kürzeren Wellenlänge aussenden. Die beiden verschiedenen Farben werden durch Filter getrennt, sodass nur Licht detektiert wird, das aus dem verkleinerten Fokus ausgesandt wird. Mit dieser Technik konnten bereits Auflösungsvermögen von unter 10 nm erreicht werden, was sie sehr interessant für Anwendungen in der Laser-Lithographie macht [67]. Allerdings macht die Technik Modifikationen am Photolack unumgänglich, da Photoinitiatoren benötigt werden, die sowohl einen großen Wirkungsquerschnitt für Zwei-Photonen-Absorption als auch eine hohe Fluoreszenz-Quanteneffizienz aufweisen. Ein weiterer Artikel beschäftigt sich ebenfalls mit der Weiterentwicklung des Photolacks [68]. Darin wird ein sogenannter „quencher“ eingesetzt, ein Stoff der verhindert, dass entstandene Radikale des Photoinitiators diffundieren und außerhalb des fokalen Volumens weitere Polymerisation auslösen. Um durch den „quencher“ nicht nur einfach eine Erhöhung der Belichtungsgrenze zu erhalten, muss der Stoff im Lack ebenfalls diffundieren können. So kann der „quencher“ während des Schreibvorgangs in das fokale Volumen nachfließen und im Randbereich übermäßige Polymerisation stoppen. So gesehen ist diese Technik mit dem STED-Ansatz verwandt.

Ebenfalls erwähnenswert sind vom Hersteller des Lithographiesystems angebotene Erweiterungen, beziehungsweise Weiterentwicklungen. Zum einen besteht die Möglichkeit, neben dem gewöhnlichen Photolack Chalkogenid-Gläser als photosensitive Medien einzusetzen. Diese sind durch eine breite Anwendung in optischen Speichermedien bekannt, da sich die Gläser gezielt und reversibel durch Temperatur zwischen kristallinen und amorphen Phasen hin- und herschalten lassen. Eine Verbindung von Arsen und Schwefel eignet sich aufgrund der passenden Absorptionskante für die Verwendung als Photoresist [69]. Dabei wird Arsen(VI)-sulfid ( $\text{As}_4\text{S}_6$ ) auf ein Glassubstrat aufgedampft. Dieses kann durch Erhitzen, hier durch einen fokussierten Laserstrahl, zu Arsen(III)-sulfid ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) umgewandelt werden, welches ein Glas ( $n_{\text{As}_2\text{S}_3} \approx 2.4$ ) formt, das beständiger gegen chemische Ätzung ist als das Ausgangsmaterial  $\text{As}_4\text{S}_6$ . Es handelt sich hierbei also ebenfalls um einen Negativresist. Der vergleichsweise hohe Brechungsindex des Materials verursacht jedoch Strahlablenkungen, was zu einem höheren Aspektverhältnis von lateraler zu axialer Ausdehnung des fokalen Volumens führt und damit nur bedingt für wirkliche 3D-Lithographie geeignet ist. Der Vorteil der Chalkogenid-Gläser ist, dass es bei der Umformung zu keinen Verzerrungen im Material kommt, der Nachteil ihre Toxizität. Die zweite Weiterentwicklung des Systems besteht in einer Kombination aus Mikroskopobjektiv und Photolack, die es erlaubt ohne Immersionsöl auszukommen. Stattdessen wird das Objektiv direkt in den Photolack getaucht (DiLL<sup>1</sup>). Dies minimiert die Anzahl der Schichtwechsel zwischen Materialien unterschiedlicher Brechungsindices, was den Effekt einer verbesserten Fokussierung mit sich bringt. Einen weiteren Vorteil birgt die Möglichkeit höhere Strukturen schreiben zu können, da der Laserstrahl nicht länger abgeschattet wird, wenn vom Substrat aus beginnend geschrieben wird. Allerdings verlangt die doppelte Funktion des Lacks, dass er in flüssiger Form vor-

---

<sup>1</sup>Dip-in-Laser-Lithography.

liegt. In diesem Zusammenhang kann sich der in Abschnitt 3.3.4 beschriebene Sortieralgorithmus als vorteilhaft erweisen. Die dritte Weiterentwicklung, die zu erwähnen ist, betrifft die sehr langen Schreibzeiten, die das System anfälliger für Fehler machen. Für eine Beschleunigung der Prozedur könnte die Kombination aus Piezo-Bühne und gesteuerten Spiegeln sorgen, die den Fokus auf den Lack richten. Die Spiegel sind aufgrund geringerer Trägheit in der Lage den Fokus sehr viel schneller durch den Lack zu bewegen, als es den Piezomotoren möglich ist.

Aufgrund der angesprochenen langen Fertigungszeiten für photonische Strukturen bei Laser-Lithographie-Verfahren sind „bottom-up“-Techniken nach wie vor im Gespräch. Gerade kolloidale Systeme aus sphärischen Streuern könnten von der guten Vorhersagbarkeit der Streueigenschaften im Rahmen der Mie-Theorie profitieren. Es gibt bereits Ansätze „photonisches Glas“ aus PMMA- und PS-Teilchen zu synthetisieren, die als Invertierungsschablone dienen könnten [70]. Hier wird die Ionenkonzentration im Lösungsmittel ausgenutzt, um ungeordnete Anhäufungen von Kolloidteilchen zu erzeugen. Ob zwischen den Teilchen attraktive oder repulsive Kräfte wirken ist stark abhängig von der Ionenkonzentration des umgebenden Mediums. Gibt man Salz zu dem System hinzu, koagulieren die Teilchen ungeordnet und dicht gepackt. Zwar lässt sich so die Kristallbildung ausschalten, jedoch lässt sich der Füllanteil in einem nur sehr begrenzten Maße einstellen, respektive lässt sich nicht verhindern, dass sich die Teilchen berühren. Dies aber muss gewährleistet sein, will man die Streueigenschaften von einzelnen Kugeln nutzen, wie in [47] gefordert. Des Weiteren ist bei einem hohen dielektrischen Kontrast nur ein kleines Maß an Polydispersität erlaubt, da wie oben gezeigt in diesem Bereich die Breiten der Maxima in den Streuquerschnitten stark abnehmen.

Während „bottom-up“-Verfahren weniger Kontrolle über die Positionierung des einzelnen Streuers zulassen, ist ihr Vorteil die Möglichkeit in kurzer Zeit vergleichsweise große Strukturen herstellen zu können. Dieser Umstand wirkt sich natürlich positiv auf die Vermessbarkeit solcher Proben aus, da die Notwendigkeit entfällt, Licht auf Flächen von wenigen Quadratmikrometern zu fokussieren. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nur mithilfe eines „super-continuum“-Lasers erreicht, dessen  $TEM_{00}$ -Mode jedoch inhomogen spektral verteilt ist, was zu Drifts in den Spektren führt. Die starke Zeitabhängigkeit der Intensität der Strahlungsquelle erschwert zudem Messungen über eine längere Zeit. Ein Wechsel auf eine konstantere Quelle, wie einen thermischen Strahler, müsste hier einen positiven Einfluss zeigen. Mit solchen Quellen ist zwar kein gaußscher Strahl zu erreichen, was bei einer Fokussierung den Einsatz von Mikroskopobjektiven mit großer numerischer Apertur notwendig macht, aber zumindest im sichtbaren Spektrum sind die Farben eines solchen Strahls wesentlich homogener verteilt. Eine weitere Verbesserung sollte mit einem Detektor erzielt werden, der hinter der Probe einen großen Raumwinkel abdeckt. Nah hinter der Probe könnte beispielsweise eine Infrarot-sensible InGaAs-Photodiode platziert werden. Davor müsste ein Monochromator die jeweiligen Wellenlängen selektieren. Jedenfalls gilt es, große Abstände zwischen Probe und Detektor unbedingt zu vermeiden.

# Literaturverzeichnis

- [1] Eli Yablonovitch. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics. *Physical Review Letters*, 58(20):2059–2062, 1987.
- [2] Sajeev John. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Physical Review Letters*, 58(23):2486–2489, 1987.
- [3] John D. Joannopoulos, Steven G. Johnson, Joshua N. Winn, Robert D. Meade. *Photonic crystals: molding the flow of light*. Princeton university press, 2011.
- [4] Hatice Altug, Dirk Englund, Jelena Vuckovic. Ultrafast photonic crystal nanocavity laser. *Nature Physics*, 2(7):484–488, 2006.
- [5] I. El-Kady, M. M. Reda Taha, M. F. Su. Application of photonic crystals in submicron damage detection and quantification. *Applied physics letters*, 88(25):253109–253109, 2006.
- [6] Alongkarn Chutinan, Sajeev John, Ovidiu Toader. Diffractionless flow of light in all-optical microchips. *Physical review letters*, 90(12):123901, 2003.
- [7] Sajeev John, Marian Florescu. Photonic bandgap materials: towards an all-optical micro-transistor. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 3(6):S103, 2001.
- [8] Marian Florescu, Paul J. Steinhardt, Salvatore Torquato. Optical cavities and waveguides in hyperuniform disordered photonic solids. *Physical Review B*, 87(16):165116, 2013.
- [9] Weining Man, Marian Florescu, Kazue Matsuyama, Polin Yadak, Geev Nahal, Seyed Hashemizad, Eric Williamson, Paul Steinhardt, Salvatore Torquato, Paul Chaikin. Photonic band gap in isotropic hyperuniform disordered solids with low dielectric contrast. *Optics express*, 21(17):19972–19981, 2013.
- [10] Sajeev John, Ovidiu Toader, Kurt Busch. Photonic band gap materials: a semiconductor for light. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 12, 2001.
- [11] Kurt Busch, Sajeev John. Liquid-crystal photonic-band-gap materials: the tunable electromagnetic vacuum. *Physical Review Letters*, 83(5):967, 1999.

- [12] Ye Liu, Fei Qin, Zi-Ming Meng, Fei Zhou, Qing-He Mao, Zhi-Yuan Li. All-optical logic gates based on two-dimensional low-refractive-index nonlinear photonic crystal slabs. *Opt. Express*, 19(3):1945–1953, 2011.
- [13] US Naval Research Laboratory. <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Photonic-crystal-fiber-from-NRL.jpg>, 2006. [online; abgerufen am 15. Januar 2014].
- [14] Philip Russell. Photonic crystal fibers. *science*, 299(5605):358–362, 2003.
- [15] Felix Bloch. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, 52(7-8):555–600, 1929.
- [16] Nicolas Tétreault, Georg von Freymann, Markus Deubel, Martin Hermatschweiler, Fabian Pérez-Willard, Sajeev John, Martin Wegener, Geoffrey A. Ozin. New Route to Three-Dimensional Photonic Bandgap Materials: Silicon Double Inversion of Polymer Templates. *Advanced Materials*, 18(4):457–460, 2006.
- [17] Eli Yablonovitch, T. J. Gmitter. Photonic band structure: The face-centered-cubic case. *Physical Review Letters*, 63(18):1950, 1989.
- [18] K. M. Leung, Y. F. Liu. Full vector wave calculation of photonic band structures in face-centered-cubic dielectric media. *Phys. Rev. Lett.*, 65:2646–2649, 1990.
- [19] Zhang, Ze and Satpathy, Sashi. Electromagnetic wave propagation in periodic structures: Bloch wave solution of Maxwell’s equations. *Phys. Rev. Lett.*, 65:2650–2653, 1990.
- [20] K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis. Existence of a photonic gap in periodic dielectric structures. *Phys. Rev. Lett.*, 65:3152–3155, 1990.
- [21] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, K. M. Leung. Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 67:2295–2298, 1991.
- [22] C. T. Chan, K. M. Ho, C. M. Soukoulis. Photonic band gaps in experimentally realizable periodic dielectric structures. *EPL (Europhysics Letters)*, 16(6):563, 1991.
- [23] C. M. Soukoulis. Photonic band gap materials: the “semiconductor” of the future? *Physica Scripta*, 1996(T66):146, 1996.
- [24] Markus Deubel, Georg von Freymann, Martin Wegener, Suresh Pereira, Kurt Busch, Costas M. Soukoulis. Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications. *Nature materials*, 3(7):444–447, 2004.

- [25] Shawn-yu Lin, J. G. Fleming, D. L. Hetherington, B.K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. R. Kurtz, Jim Bur. A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths. *Nature*, 394(6690):251–253, 1998.
- [26] Alexander Gondarenko, Stefan Preble, Jacob Robinson, Long Chen, Hod Lipson, Michal Lipson. Spontaneous emergence of periodic patterns in a biologically inspired simulation of photonic structures. *Physical review letters*, 96(14):143904, 2006.
- [27] Alvaro Blanco, Emmanuel Chomski, Serguei Grabtchak, Marta Ibisate, Sajeev John, Stephen W. Leonard, Cefe Lopez, Francisco Meseguer, Hernan Miguez, Jessica P. Mondia, et. al. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres. *Nature*, 405(6785):437–440, 2000.
- [28] Didier Descouens. [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Morpho\\_didius\\_Male\\_Dos\\_MHNT.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Morpho_didius_Male_Dos_MHNT.jpg), 2011. [online; abgerufen am 26. Januar 2014].
- [29] Jean Pol Vigneron, Marie Rassart, Zofia Vértesy, Krisztián Kertész, Michaël Sarrazin, László P. Biró, Damien Ertz, Virginie Lousse. Optical structure and function of the white filamentary hair covering the edelweiss bracts. *Physical review E*, 71(1):011906, 2005.
- [30] Lin Feng, Yanan Zhang, Mingzhu Li, Yongmei Zheng, Weizhi Shen, Lei Jiang. The structural color of red rose petals and their duplicates. *Langmuir*, 26(18):14885–14888, 2010.
- [31] S. Kinoshita, S. Yoshioka, J. Miyazaki. Physics of structural colors. *Reports on Progress in Physics*, 71(7):076401, 2008.
- [32] Shuichi Kinoshita, Shinya Yoshioka. Structural colors in nature: the role of regularity and irregularity in the structure. *ChemPhysChem*, 6(8):1442–1459, 2005.
- [33] Alton Harold Clark. Electrical and optical properties of amorphous germanium. *Physical Review*, 154(3):750, 1967.
- [34] D. Weaire, M. F. Thorpe. Electronic properties of an amorphous solid. I. A simple tight-binding theory. *Physical Review B*, 4(8):2508, 1971.
- [35] M. F. Thorpe, D. Weaire. Electronic properties of an amorphous solid. II. Further aspects of the theory. *Physical Review B*, 4(10):3518, 1971.
- [36] C. V. Raman. The origin of the colours in the plumage of birds. In *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A*, volume 1, pages 1–7. Springer, 1934.

- [37] Haiwei Yin, Biqin Yin, Xiaohan Liu, Tianrong Zhan, Lei Shi, Jian Zi, Eli Yablonovitch. Amorphous diamond-structured photonic crystal in the feather barbs of the scarlet macaw. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(27):10798–10801, 2012.
- [38] Gerard T. Barkema, Normand Mousseau. High-quality continuous random networks. *Physical Review B*, 62(8):4985, 2000.
- [39] F. Wooten, K. Winer, D. Weaire. Computer Generation of Structural Models of Amorphous Si and Ge. *Phys. Rev. Lett.*, 54:1392–1395, 1985.
- [40] Chongjun Jin, Xiaodong Meng, Bingying Cheng, Zhaolin Li, Daozhong Zhang. Photonic gap in amorphous photonic materials. *Physical Review B*, 63(19):195107, 2001.
- [41] Keiichi Edagawa, Satoshi Kanoko, Masaya Notomi. Photonic Amorphous Diamond Structure with a 3D Photonic Band Gap. *Phys. Rev. Lett.*, 100:013901, 2008.
- [42] Shigeki Imagawa, Keiichi Edagawa, Keisuke Morita, Toshiki Niino, Yutaka Kagawa, Masaya Notomi. Photonic band-gap formation, light diffusion, and localization in photonic amorphous diamond structures. *Phys. Rev. B*, 82:115116, 2010.
- [43] Keiichi, Edagawa. Structure and Properties of Photonic Amorphous Diamond. In *Amorphous Nanophotonics*, pages 201–225. Springer, 2013.
- [44] E. Lidorikis, M. M. Sigalas, Eleftherios N. Economou, C. M. Soukoulis. Gap deformation and classical wave localization in disordered two-dimensional photonic-band-gap materials. *Physical Review B*, 61(20):13458, 2000.
- [45] Craig F. Bohren, Donald R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley.com, 2008.
- [46] E. N. E. E. Lidorikis, M. M. Sigalas, Eleftherios N. Economou, C. M. Soukoulis. Tight-binding parametrization for photonic band gap materials. *Physical review letters*, 81(7):1405, 1998.
- [47] Carsten Rockstuhl, Falk Lederer. Suppression of the local density of states in a medium made of randomly arranged dielectric spheres. *Physical Review B*, 79(13):132202, 2009.
- [48] Martin Störzer, Christof M. Aegerter, Georg Maret. Reduced transport velocity of multiply scattered light due to resonant scattering. *Physical Review E*, 73(6):065602, 2006.
- [49] A. J. Cox, Alan J. DeWeerd, Jennifer Linden. An experiment to measure Mie and Rayleigh total scattering cross sections. *American Journal of Physics*, 70:620, 2002.

- [50] Richard O. Prum, Rodolfo H. Torres, Scott Williamson, Jan Dyck. Coherent light scattering by blue feather barbs. *Nature*, 396(6706):28–29, 1998.
- [51] Richard O. Prum, Rodolfo Torres, Scott Williamson, Jan Dyck. Two-dimensional Fourier analysis of the spongy medullary keratin of structurally coloured feather barbs. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, 266(1414):13–22, 1999.
- [52] Marian Florescu, Salvatore Torquato, Paul J. Steinhardt. Designer disordered materials with large, complete photonic band gaps. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(49):20658–20663, 2009.
- [53] Ole Sigmund, Kristian Hougaard. Geometric properties of optimal photonic crystals. *Physical review letters*, 100(15):153904, 2008.
- [54] Qiang Du, Desheng Wang. The optimal centroidal Voronoi tessellations and the gershho’s conjecture in the three-dimensional space. *Computers & Mathematics with Applications*, 49(9):1355–1373, 2005.
- [55] Qiang Du, Desheng Wang. Tetrahedral mesh generation and optimization based on centroidal Voronoi tessellations. *International journal for numerical methods in engineering*, 56(9):1355–1373, 2003.
- [56] Salvatore Torquato, Frank Stillinger. Local density fluctuations, hyperuniformity, and order metrics. *Physical Review E*, 68(4), 2003.
- [57] Robert D. Batten, Frank H. Stillinger, Salvatore Torquato. Classical disordered ground states: Super-ideal gases and stealth and equi-luminous materials. *Journal of Applied Physics*, 104(3):033504–033504, 2008.
- [58] Obioma U. Uche, Salvatore Torquato, Frank H. Stillinger. Collective coordinate control of density distributions. *Physical Review E*, 74(3):031104, 2006.
- [59] Goepfert-Mayer, Maria. Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. *Annalen der Physik*, 401(3):273–294, 1931.
- [60] nanoscribe GmbH. [http://www.nanoscribe.de/data/Ressources/23\\_1-Nanoscribe\\_GmbH\\_Booklet\\_Version\\_2.2.pdf](http://www.nanoscribe.de/data/Ressources/23_1-Nanoscribe_GmbH_Booklet_Version_2.2.pdf). Visited 06-01-2014.
- [61] nanoscribe GmbH. [http://www.nanoscribe.de/data/Ressources/436\\_1-IP-Resist\\_IP-Dip.pdf](http://www.nanoscribe.de/data/Ressources/436_1-IP-Resist_IP-Dip.pdf). Visited 12-11-2013.

- [62] Florin Jipa, Marian Zamfirescu, Alin Velea, Mihai Popescu, Razvan Dabu. Femtosecond Laser Lithography in Organic and Non-Organic Materials. <http://dx.doi.org/10.5772/56579>, 2013.
- [63] Timothy F. Scott, Christopher J. Kloxin, Darren L. Forman, Robert R. McLeod, Christopher N. Bowman. Principles of voxel refinement in optical direct write lithography. *Journal of Materials Chemistry*, 21(37):14150–14155, 2011.
- [64] Erik H. Waller, Michael Renner, Georg von Freymann. Active aberration- and point-spread-function control in direct laser writing. *Optics Express*, 20(22):24949, 2012.
- [65] Frank Burmeister, Uwe D. Zeitner, Stefan Nolte, Andreas Tünnermann. High numerical aperture hybrid optics for two-photon polymerization. *Opt. Express*, 20(7):7994–8005, 2012.
- [66] Joachim Fischer, Martin Wegener. Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy. *arXiv preprint arXiv:1105.5703*, 2011.
- [67] Eva Rittweger, Kyu Young Han, Scott E. Irvine, Christian Eggeling, Stefan W. Hell. STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution. *Nature Photonics*, 3(3):144–147, 2009.
- [68] Ioanna Sakellari, Elmina Kabouraki, David Gray, Vytautas Purlys, Costas Fotakis, Alexander Pikulin, Nikita Bityurin, Maria Vamvakaki, Maria Farsari. Diffusion-Assisted High-Resolution Direct Femtosecond Laser Writing. *ACS Nano*, 6(3):2302–2311, 2012.
- [69] S. Wong, M. Deubel, F. Pérez-Willard, S. John, G. A. Ozin, M. Wegener, G. von Freymann. Direct Laser Writing of Three- Dimensional Photonic Crystals with a Complete Photonic Band-gap in Chalcogenide Glasses. *Advanced Materials*, 18(3):265–269, 2006.
- [70] Pedro David García, Riccardo Sapienza, Álvaro Blanco, Cefe López. Photonic glass: a novel random material for light. *Advanced Materials*, 19(18):2597–2602, 2007.

# Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Sowohl bei Wolfram Heimbrodt als auch bei Georg Maret möchte ich mich an dieser Stelle für die Unterstützung und Ermöglichung der externen Diplomarbeit mit einer äußerst interessanten Thematik bedanken. Peter Keim danke ich für das jederzeit offene Ohr bei Problemen aller Art. Sven Deutschländer möchte ich für die Einführung in das Gebiet photonischer Strukturen und den Umgang mit dem 3D-Lithographie-System danken. Bei Alexej Pashkin will ich mich für die aufopferungsvolle und zeitintensive Betreuung im Rahmen der optischen Aufbauten bedanken. Großer Dank gebührt auch Herbert Kaiser für die erhellenden Diskussionen und Hilfen. Moritz Schlötter gilt mein Dank für seine Zurverfügungstellung der Papageienfeder und seine Anregungen. Matthias Hagner danke ich für die kompetente und unkomplizierte Unterstützung im Nanolabor und die Einweisung ins Raster-Elektronen-Mikroskop. Bei Martin Stärk bedanke ich mich für die Hilfe beim Aluminiumbedampfen.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mir eine große Hilfe waren und Unterstützung gegeben haben.